Postverlagsort Würzburg 2

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN · M. v. LAUE
H. MARTIUS · R. W. POHL · W. WEIDEL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

44. JAHRGANG **HEFT 23** (ERSTES DEZEMBERHEFT) **1957**

INHALT

AUFSÄTZE

Seite

25 Jahre Elektronenmikroskop. Von E. Brüche 601

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Über die kinetische Gastheorie und die Transportphänomene in der Gasphase. Von L. Andrussow 611

Ionenaustauscher-Verfahren zur Messung kleiner β-Aktivitäten von Regen. Von A. Hinzpeter 611

Magnetic Moments and the Structure of Some Copper Chelates. Von M. Kishita, Y. Muto und M. Kubo 612

Bruchfiguren an Sinterchrom. Von W. Schatt und D. Schulze 613

The Process of Formation of Heavy Cake in Hydrothermal Synthesis of Quartz Crystals. Von S. Taki 614

Reine synthetische Braunsteine. Von O. Glemser und H. Meisiek 614

Anwendung der Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen auf die Untersuchung chemischer Reaktionen. I. Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff. Von H.-H. Perkampus 614

Eine neue Methode zur papierchromatographischen Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium. Von F. Modreanu, S. Fişel und A. Carpov 615

Photometrische Bestimmung von reduzierenden Stoffen. Von B. Matkovics und E. Kovács 616

Zur Kenntnis des β-Rhodomycinons. Von H. Brockmann und P. Boldt 616

Two-Dimensional Chromatography on a Rotating Paper Disk. Von H. J. McDonald und L. V. McKendell 616

Zum Harnstoffbindungsvermögen von Kunstharzen. Von R. Wagner 617

Quantitative Bestimmung von Nicotinamid (NA) in Gegenwart von Nicotinsäure (NS). Von B. P. Lisboa 617

Seite

Eine neue Methode zum Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten. Von B. P. Lisboa 618

Vergleichende Untersuchungen über die enzymatische Desamidierung aromatischer Amide durch isoniazidsensible und -resistente Tuberkelbakterienstämme vom Typus humanus. Von R. Bönicke 619

Eine Methode zur chemischen Bestimmung von Digitoxin in Geweben und Exkreten. Von K. Repke 619

Die Untersuchung der Eigenschaften von Bakterienurease durch elektrodenlose Leitfähigkeitsmessung. Von F. Oehme . . 620

Über das Vorkommen von Isolysergsäure-Alkaloiden im Mutterkorn. Von M. Pöhm 620

Ein neuer, ein rotes Pigment erzeugender und den atmosphärischen Stickstoff bindender Mikroorganismus. Von Gy. Nemeth und B. Matkovics 621

Gewinnung von Chloroplasten in nichtwäßrigem Milieu. Von M. Behrens und R. Thalacker 621

Fädige Mitochondrien bei Hefen. Von R. Müller 622

Zur Kenntnis der Fisch-Toxizität von Insektiziden und ihrer Temperaturabhängigkeit. Von K. G. Adlung 622

Unterteilte Querstreifung von Kollagen nach Behandlung mit Kaliumpermanganat. Von Th. Nemetschek 623

Wege zur Vereinigung von Chemotherapie und Serumtherapie. Von G. Zimmermann 623

BESPRECHUNGEN

Handbuch der Physik. Bd. 28: Spektroskopie II. (Ref.: H. Schüler) 624

K.-R. Dorfner, Dreidimensionale Überschallprobleme der Gasdynamik. (Ref.: K. Oswatitsch) 624

C. Zwikker, Physical Properties of Solid Materials. (Ref.: O. Madelung) 624

Physik des täglichen Lebens

Eine Anleitung zu physikalischem Denken und zum Verständnis der physikalischen Entwicklung

Von

Dr. rer. nat. **Walther Gerlach,**

o. ö. Professor für Experimentalphysik, Vorstand des I. Physikalischen Instituts der Universität München.

VII, 187 Seiten Gr.-8⁰. 1957. Englische Broschur DM 12.60

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

Begründet 1913 von *A. Berliner* und *C. Thesing*. 1934/35 herausgegeben von *H. Matthée*, 1936—1944 herausgegeben von *F. Süffert*, 1945—1949 herausgegeben von *A. Eucken*.

Beilage: „Mitteilungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte".

Bildet die Fortsetzung der „Naturwissenschaftlichen Rundschau", begründet 1886 und bis 1912 (Jahrgang 27) herausgegeben von *J. Bernstein, V. Meyer, B. Schwalbe, W. Sklarek* u. a. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn.

Organ der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte und Organ der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (bis 1948 Organ der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft).

Die **„Naturwissenschaften"** erscheinen zweimal monatlich. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung und jedes Postamt entgegen. Preis vierteljährlich 15.— DM, für das einzelne Heft 3.— DM, zuzüglich Postgebühren. Die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte erhalten die Zeitschrift im Abonnement mit einem Nachlaß von 20%. Für Studierende der Naturwissenschaften ermäßigt sich der Bezugspreis auf vierteljährlich 11.25 DM zuzüglich Zustellgebühren. Lieferung läuft weiter, wenn nicht vier Wochen vor Quartalschluß abbestellt wird. Der Bezugspreis ist im voraus zahlbar.

Nachdruck: Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Sonderdrucke: Den Verfassern von Originalbeiträgen und Kurzen Originalmitteilungen stehen 75 Exemplare kostenfrei zur Verfügung.

Anschrift der Redaktion:
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717

Anzeigen werden von der Anzeigenabteilung des Verlages (Berlin W 35, Reichpietschufer 20 [Britischer Sektor], Tel. 24 92 51) angenommen. Die Preise wolle man unter Angabe der Größe und des Platzes erfragen.

Springer-Verlag
Berlin · Göttingen · Heidelberg

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Redaktionelle Hinweise

I. Allgemeines.

1. Bei der Einsendung von Manuskripten an „Die Naturwissenschaften" bittet die Redaktion die Herren Autoren, stets im Auge zu behalten, daß die Zeitschrift in erster Linie den Wünschen und Interessen des weiten Kreises ihrer Leser zu dienen hat und daß daher ihnen gegenüber Sonderwünsche der Herren Autoren in bezug auf Inhalt, Form und Umfang ihrer Veröffentlichung zurücktreten müssen, falls die Redaktion dies für erforderlich hält.

2. Vor allem bittet die Redaktion, von der Einsendung von Aufsätzen Abstand zu nehmen, die nur für einen engbegrenzten Leserkreis verständlich und von Interesse sind und die daher in einer Fachzeitschrift ihren richtigen Platz haben. Ausnahmen bilden knapp gefaßte Schilderungen der Ergebnisse eben fertiggestellter Arbeiten; für diese ist die Rubrik „KOM" („Kurze Originalmitteilungen") vorgesehen. Wegen Platzmangels sind allerdings auch hier gewisse Einschränkungen nötig. In bezug auf den Inhalt: Angenommen werden können nur wirklich wichtige Arbeiten (z. B. keine bloßen Analogiearbeiten). In bezug auf den Umfang: Im Durchschnitt kann für eine einzelne KOM nur der Raum einer Spalte (etwa 1000 Silben) zur Verfügung gestellt werden.

3. Die KOM erscheinen „unter ausschließlicher Verantwortung der Autoren". Eine wissenschaftlich-kritische Stellungnahme der Herausgeber zu ihrem Inhalt erfolgt nicht. Die Redaktion prüft lediglich, ob ein genügendes Allgemein-Interesse vorliegt.

4. „Kurze Originalmitteilungen" aus dem englischen und französischen Sprachgebiet können in der Originalsprache veröffentlicht werden.

II. Spezielle Hinweise.

Alle Sendungen und Zuschriften sind zu richten an:

Redaktion der Naturwissenschaften,
(20b) Göttingen, Jennerstr. 21, Tel. 59717.

In sämtlichen Fällen erhalten die Autoren eine Bestätigung über das Eintreffen von Manuskripten sowie über deren Annahme oder Ablehnung. In den Aufsätzen sind seltene und nur einem kleinen Leserkreis verständliche Fachausdrücke nach Möglichkeit zu vermeiden oder in einer Fußnote kurz zu erläutern. Literaturzitate sind fortlaufend zu numerieren; die angeführten Arbeiten werden dann in einem Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit zusammengestellt. Bei Erläuterung des Textes durch Figuren ist überflüssiger Aufwand zu vermeiden. Figurenvorlagen für Strichätzungen sind so sorgfältig herzustellen, daß nach ihnen ohne weitere Rückfragen Reinzeichnungen angefertigt werden können. Diese werden zur Zeitersparnis den Autoren im allgemeinen nicht vorgelegt, sondern seitens der Redaktion kontrolliert.

Photographische Abbildungen (Autotypien) können gebracht werden, soweit sachlich erforderlich. In vielen Fällen läßt sich jedoch das Wesentliche durch eine (leichter reproduzierbare) Zeichnung ebensogut zeigen.

Korrekturen.

Die Autoren der Aufsätze, Berichte und Buchbesprechungen erhalten eine Fahnenkorrektur, deren umgehende Erledigung und Rücksendung erbeten wird.

Bei den KOM wird zur Beschleunigung des Erscheinens die Korrektur von Text und Abbildungen von der Redaktion besorgt, soweit nicht der Autor bei Einsendung des Manuskriptes ausdrücklich den Wunsch äußert, diese Arbeit selbst vorzunehmen. Bei KOM ohne Figuren soll hierdurch das Erscheinen innerhalb 4 Wochen nach Eingang bei der Redaktion ermöglicht werden.

Besprechungsexemplare

Es wird gebeten, von der unverlangten Zusendung von Büchern, besonders kleineren Broschüren und Zeitschriften-Heften, abzusehen und zunächst eine Anfrage an die Redaktion zu richten, die von sich aus Exemplare anfordern wird. — Für die Rückgabe unverlangter Sendungen kann keine Gewähr übernommen werden.

Soeben erschien:

Integraltafeln zur Quantenchemie

Von Dr. H. Preuß, Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.
Zweiter Band. VII, 143 Seiten 4°. 1957. Ganzleinen DM 36.—

Früher erschien:
Erster Teil: VI, 162 Seiten 4°. 1956. Ganzleinen DM 39.—

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

Handbuch der Physik
Encyclopedia of Physics

Herausgegeben von

S. Flügge

Marburg, Deutschland

54 Bände

Mit Beiträgen in deutscher, englischer und französischer Sprache

Jeder Band ist einzeln käuflich

Im Januar/Februar 1958 erscheinen:

Gruppe II

Prinzipien der theoretischen Physik

Principles of theoretical physics

(Umfaßt die Bände III—V)

Band V, 1. Teil

Prinzipien der Quantentheorie I
Principles of Quantum Theory I

Mit etwa 7 Figuren. Etwa 380 Seiten Gr.-8°. 1958

Vorbestellpreis Ganzleinen DM 72.—

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 90.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis, jedoch ist jeder Band zum Ladenpreis einzeln käuflich

Inhaltsübersicht: **Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik.** Von W. Pauli, Zürich (Schweiz). — **Quantenelektrodynamik.** Von G. Källén, Kopenhagen (Dänemark.) — Sachverzeichnis (Deutsch—Englisch). — Subject Index (English—German).

Gruppe VI

Röntgenstrahlen und Korpuskularstrahlen

X-rays and corpuscular rays

(Umfaßt die Bände XXX—XXXIV)

Band XXXIV

Korpuskeln und Strahlung in Materie II
Corpuscles and Radiation in Matter II

Mit etwa 213 Figuren. Etwa 330 Seiten Gr.-8°. 1958

Vorbestellpreis Ganzleinen DM 62.40

Endgültiger Ladenpreis nach Erscheinen Ganzleinen DM 78.—

Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes gilt der Vorbestellpreis auch nach Erscheinen des Bandes weiter als Subskriptionspreis, jedoch ist jeder Band zum Ladenpreis einzeln käuflich

Inhaltsübersicht: **Durchgang langsamer Elektronen und Ionen durch Gase.** Von R. Kollath, Mainz. — **The Passage of Fast Electrons Through Matter.** By R. D. Birkhoff, Oak Ridge, Tennessee (USA). — **Positronium.** Von L. Simons, Helsingfors (Finnland). — **X-ray Production by Heavy Charged Particles.** By E. Merzbacher, Chapel Hill, North Carolina (USA), and H. W. Lewis, Durham, North Carolina (USA). — **Compton Effect.** By R. D. Evans, Cambridge, Mass. (USA). — **The Energy Loss of Charged Particles in Matter.** By W. Whaling, Padadena, Cal. (USA). Sachverzeichnis (Deutsch—Englisch). — Subject Index (English—German).

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

RADIO CORPORATION OF AMERICA

NEW YORK, N.Y., USA

ELEKTRONENMIKROSKOP

EMU-3

- 20 Angström Auflösung
- Elektrostatische Kompensation
- Verstellbare direkte Vergrößerung bis 50000 X
- Photographische Vergrößerung bis 30000 X
- Geeignet für Rollfilm und Plattenaufnahmen
- Unempfindlich gegen Magnetfelder und Erschütterung
- Außerordentlich einfache Bedienung
- Anschluß: 230 V, 50 Hz, 3000 Watt

Lieferzeit ca. 4 Monate. Installation durch Fachleute des Werkes. Wartung und Kundendienst durch europäisches Büro jederzeit greifbar.

ALLEINVERTRIEB: SCHNEIDER, HENLEY & CO. G.M.B.H.

München 59 · Groß-Nabas-Straße 11 · Telefon: 46277 · Telegramm: Elektradimex

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

44. Jahrgang Heft 23 (Erstes Dezemberheft) 1957

25 Jahre Elektronenmikroskop

Von E. BRÜCHE, Mosbach (Baden)

Als vor rund 100 Jahren PLÜCKER ein grüngelbes Leuchten auf der Glaswand seiner Geißler-Röhre nahe der Kathode beobachtete, hatte ihm die Natur den Hinweis auf eine neue Strahlung gegeben, die wissenschaftlich wie technisch gleich bedeutungsvoll werden sollte. Zunächst war dieses „negative Licht" nur eine Spielerei der Physiker, und noch GOLDSTEIN klagte 1930 bei der Feier seines 80. Geburtstages, daß niemand außer HELMHOLTZ für seine Experimente das rechte Verständnis gehabt habe. Dabei hatte GOLDSTEIN die elektrische Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen gefunden, die Kanalstrahlen entdeckt und den Kathodenstrahlen den Namen gegeben.

Im Laufe der Zeit beschäftigten sich die Physiker aber doch in wachsendem Interesse mit den sonderbaren Erscheinungen und erkannten, daß sich hier ein neues wichtiges Arbeitsgebiet eröffnete. Es wurden bald zwei Arbeitsrichtungen deutlich: Die theoretisch-physikalische Richtung, die über die grundlegenden Untersuchungen der Strahlungseigenschaften und ihrer Wechselwirkung mit der Materie zu den Vorstellungen der modernen Physik drängte, und die angewandt-technische Richtung, die zu vielen Anwendungsgebieten der heutigen Technik führen sollte. RÖNTGENS Entdeckung über die Wirkung der Kathodenstrahlen bei plötzlicher Abbremsung lag auf beiden Gebieten, rein wissenschaftlich und praktisch von gleicher Bedeutung.

1. Beginn der Elektronenmikroskopie

Wenn hier von dem Elektronenmikroskop, das in diesem Jahr 25 Jahre besteht, gesprochen wird, so sei die rein physikalische Richtung, die Elektronenforschung, vernachlässigt. Die andere, die angewandte Richtung, die u. a. zum Elektronenmikroskop geführt hat, nahm ihren Ausgang von der Verwendung der Kathodenstrahlen, die BRAUN 1897 in der nach ihm benannten Röhre machte.

In der Zeit um die Jahrhundertwende bereiteten sich die Grundlagen dessen vor, was man heute als „geometrische Elektronenoptik" bezeichnet. Die Elektronenbahnen in Magnetfeldern verschiedener Form waren bereits mehrfach [*5*], [*16*], [*20*][1]) experimentell und rechnerisch studiert worden, und man kannte auch bereits die Fokussierung [*6*], [*36*], [*42*]. Aber keine dieser Arbeiten gab den Anstoß zu einer quasioptischen Behandlung des Gebietes. Am nächsten war 1876 GOLDSTEIN dem Problem gekommen, als er eine Münze als Kathode benutzte und mittels der Kathodenstrahlen ein aufrechtes „Bild" auf die gegenüberliegende Glaswand projizierte.

[1]) Auf Wunsch des Herausgebers läßt der Verfasser im allgemeinen die Namen der sehr zahlreichen verdienstvollen Autoren fort und beschränkt sich im Text auf einige wenige Hinweise bei entscheidenden Fortschritten. Einige weitere Autoren sind am Schluß der Arbeit in einem Verzeichnis zusammengestellt, worauf sich die Ziffern in Klammern im Text beziehen. Aber auch dieses Verzeichnis ist weder vollständig noch — beim besten Willen — gerecht hinsichtlich der Verdienste um das Gesamtgebiet.

Der entscheidende Fortschritt sollte erst 50 Jahre später auf dem Gebiet der Braunschen Röhre gewonnen werden, wohin man apparativ auch die e/m-Bestimmung durch den elektrostatisch und magnetisch abgelenkten Elektronenstrahl rechnen kann. Bei der Arbeit mit solchen Anordnungen (1925/27) entdeckte BUSCH, daß ein inhomogenes, rotationssymmetrisches magnetisches Feld als „Elektronenlinse" für Elektronenstrahlen mit allen Eigenarten einer Linse aufgefaßt werden kann. Damit war der Eingang zur Elektronen-Optik gefunden, und das Elektronen-Mikroskop, der Elektronen-Spektrograph, der Elektronen-Monochromator, das Elektronen-Fernrohr usw. waren nur noch logische Konsequenzen.

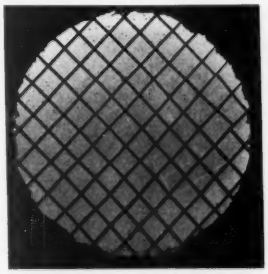


Fig. 1. Magnetische Abbildung von M. KNOLL und E. RUSKA. Ein Drahtnetz wird mit Elektronen durchstrahlt. Die durchgehende Strahlung wird durch eine gekapselte magnetische Spule auf einem Leuchtschirm abgebildet. Die Abbildung konnte ein- oder mehrstufig erfolgen. Vergr. 10fach. (Erste elektronenoptische Abbildung eines durchstrahlten Netzes, Original 12fach)

Allerdings darf man sich den Schritt von der Erkenntnis der Elektronenlinse zur Konzeption des Elektronenmikroskops heute nicht zu trivial vorstellen, denn er erfordert eine geistige Umstellung, die erfahrungsgemäß auch in der Physik stets schwierig ist. Insbesondere kam damals wohl noch niemand auf den vermessenen Gedanken, daß man mit Elektronen einst die Auflösungsgrenze gegenüber dem Lichtmikroskop wirklich um Zehnerpotenzen hinausschieben würde.

Man muß sich bei der Deutung des Phänomens, daß eine später so selbstverständlich erscheinende Konsequenz nicht gezogen wurde, daran erinnern, wie absurd sie damals erscheinen mußte. Selbst die magnetische Elektronenlinse erschien zunächst als Kuriosum und regte weder zur sofortigen Weiterbildung noch zum Suchen nach dem elektrischen Analogon an. Es fehlte die Zeit der Gewöhnung an das neue Hilfsmittel und seine Verwendung. Daher ist es auch durchaus kein Wunder, daß die an sich einfachere *elektrische* Linse lange verborgen blieb. Sie wurde erst nach 1930 als Felddurchgriff an einer Schlitz- oder Lochblende unabhängig in USA [*12*], [*13*] und Deutschland [*10*] erkannt und untersucht.

Die Zeit war reif geworden, und an verschiedenen Stellen wurden Ansätze mit mehr oder minder gutem Erfolg zur Ausnutzung der Elektronenlinsen zu vergrößerten Abbildungen gemacht. Die Saat, die BUSCH gestreut hatte, begann auch bei den Erfindern aufzugehen. Ausgehend von den Elektronen als Korpuskeln wurde eine Einrichtung angemeldet [*41*], die man

heute als Raster-Elektronen-Übermikroskop bezeichnen würde, aber auch ein Abbildungsmikroskop wurde angemeldet [37], das zwar nicht zu verwirklichen war, aber bereits richtige Gedanken enthielt.

Anfang 1932 erschienen die ersten aufschlußreichen Abbildungen mit Elektronen als das Ergebnis von Arbeiten, die einerseits von KNOLL und E. RUSKA im Hochspannungs-Institut der Technischen Hochschule Berlin und andererseits in dem von mir geleiteten Physikalischen Laboratorium des AEG-Forschungs-Instituts in Berlin durchgeführt worden waren. Zwei dieser ersten Elektronenbilder zeigen die Fig. 1 und 2.

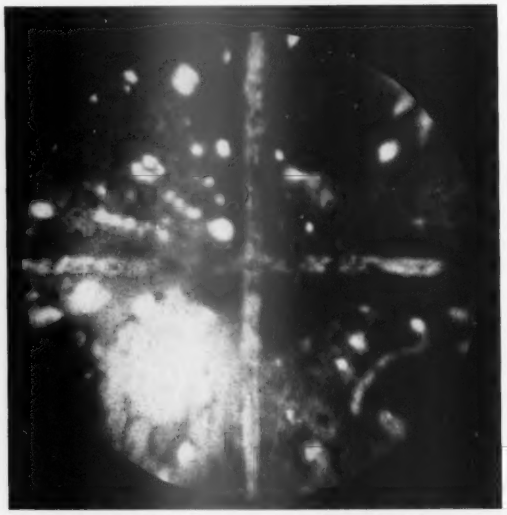


Fig. 2. Elektrische Abbildung von E. BRÜCHE und H. JOHANNSON. Vor einer ebenen Kathodenfläche und parallel zu ihrer Fläche werden zwei Lochblenden, die hintereinander justiert und geeignet aufgeladen sind, angeordnet. Das System bildet eine Sammellinse, die ein Bild der Kathodenfläche auf einem Leuchtschirm entstehen läßt. Vergr. 250fach. (Erste elektronenoptische Abbildung einer Oberfläche. Sie erschien Anfang 1932 in dieser Zeitschrift, Original 80fach)

Das erstgenannte Bild wurde mit der magnetischen, das zweite mit der elektrischen Linse aufgenommen. Entscheidend war die Möglichkeit der Abbildung mit Hilfe von Elektronen, die Vergrößerung war zunächst noch gering.

2. *Vom Elektronen-Mikroskop zum Elektronen-Übermikroskop*

Wenn auch zu jener Zeit bereits in manchen Instituten von der Überschreitung der Auflösung des Lichtmikroskops mit einem „Elektronen-Übermikroskop" *) gesprochen wurde, so bedurfte es doch noch einer mühevollen Entwicklungsarbeit, um dieses Ziel zu erreichen. Und wenn auf der Salzbrunner Physikertagung 1936 BUSCH sagen konnte: „Die schon jetzt erzielten Leistungen des Elektronenmikroskops berechtigen zu der Hoffnung, daß mit ihm die durch die Lichtwellenlänge bestimmte Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops um Größenordnungen überschritten wird . . .", so war dies in erster Linie den Bemühungen von E. RUSKA zu danken, der sich an der Berliner Technischen Hochschule mit Ausdauer dieser Arbeit angenommen hatte. 1938 konnten die Siemens-Werke das erste mit magnetischen Linsen arbeitende technische Elektronen-Übermikroskop (nach RUSKA und v. BORRIES) vorweisen.

Auch die Entwicklung des Übermikroskops mit elektrostatischen Linsen war inzwischen im AEG-Forschungs-Institut fortgeschritten. Wir hatten das Glück, daß sich unter RAMSAUERS Institutsleitung im Physikalischen Laboratorium eine Anzahl hervorragender jüngerer experimenteller [7], [24], [28] und theoretischer [19], [35], [39] Physiker getroffen hatte. Wir bauten die geometrische Optik als wissenschaftlich-technische Disziplin in der Breite und Tiefe aus, wobei wir uns experimentell und theoretisch besonders mit den elektrostatischen Linsen beschäftigten. Nachdem wir bereits mit elektrischen [3] und mit magneti-

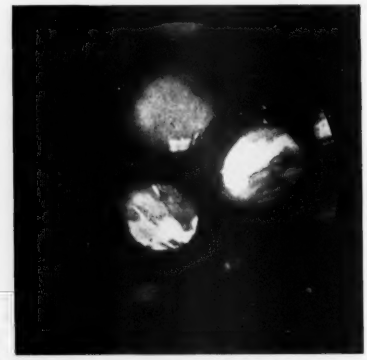


Fig. 3. Abbildung eines Lenard-Fensters mit 35 keV in 11facher Vergrößerung von E. BRÜCHE und H. JOHANNSON. Die zerrissene Goldfolie ist durch eine Wabenplatte gestützt. (Auf der Physikertagung 1932 projiziertes erstes Durchstrahlungsbild einer Folie)

schen [24] Linsen Folien-Durchstrahlungsaufnahmen (Fig. 3) durchgeführt hatten und die Kenntnis über die elektrische Linse [24], [39] vertieft worden war, konnte ich BOERSCH und MAHL nahelegen, ein *elektrisches* Durchstrahlungs-Übermikroskop zu entwickeln. 1939 hatte jeder von ihnen mit originellen Gedanken ein Elektronenmikroskop für durchstrahlbare Objekte fertiggestellt.

Auch v. ARDENNE nahm bald an den Entwicklungsarbeiten teil, zeigte eigene Konstruktionen und erzielte hervorragende Elektronenbilder. April 1940 wurden von AEG und Siemens die ersten elektronenmikroskopischen Laboratorien eröffnet, und ein Jahr später zeichnete die Preußische Akademie der Wissenschaften sieben Experimentatoren aus, neben v. ARDENNE je drei aus den beiden beteiligten Instituten [7], [8], [10], [25], [28], [38]. Damit war hinter die Erschließungsperiode von der Akademie der Schlußpunkt gesetzt worden.

Schaut man heute auf jene Zeitspanne von 1931 bis 1941 zurück, so wird man es als bemerkenswert ansehen und besonders anerkennen, daß damals in einem forschungsunfreundlichen Deutschland von der elektrotechnischen Großindustrie eine wissenschaftliche Entwicklung ermöglicht wurde, von der ein kommerzieller Erfolg — wenn überhaupt — in absehbarer Zeit nicht zu erwarten war. Zwar nahm durch die Bindung an Firmen der wissenschaftliche

*) Die Bezeichnung „Übermikroskop" hat leider zu manchem Mißverständnis Anlaß gegeben. Der Verfasser wollte, als er den Ausdruck vorschlug, damit nur sagen, daß es sich um ein Mikroskop handle, das die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops *über*schreite, möge es mit Elektronen- oder Röntgenstrahlen (z. B. als Röntgen-Schattenmikroskop) oder sonstwie arbeiten. Ein Übermikroskop braucht demnach kein Elektronenmikroskop zu sein.

und patentrechtliche Ehrgeiz gelegentlich überdimensionale Ausmaße an; aber man wird nicht übersehen dürfen, daß gerade die wissenschaftliche Konkurrenz ein Ansporn war und daß die „verzahnte" Tätigkeit der beiden Gruppen einen schnellen Fortschritt brachte. Beide Gruppen in den Instituten von MATTHIAS ([*M*]; Technische Hochschule Berlin, später Siemens) und von RAMSAUER ([*R*]; AEG-Forschungsinstitut) hatten ohne Kenntnis voneinander den Weg zum Elektronenmikroskop beschritten und erreichten auch gleichzeitig die ersten Etappen schwach vergrößernder Elektronenmikroskope zur Durchstrahlung [*M*] mit magnetischen Linsen und zur Oberflächenabbildung [*R*] mit elektrischen Linsen. Bald wurden, zwar nicht mehr ohne Beziehung, aber in eigener Initiative, auch Oberflächenbilder mit magnetischen Linsen [*M*] und Durchstrahlungsbilder mit elektrischen Linsen [*R*] gezeigt. Die kurzbrennweitigen Linsen als magnetische [*M*] und elektrische [*R*] Felder entwickelten sich in Parallele; dem zuerst erreichten magnetischen Durchstrahlungs-Übermikroskop [*M*] trat verspätet das elektrostatische [*R*] und das Emissions-Übermikroskop mit elektrischen und magnetischen Linsen [*R*] zur Seite. Von besonderer Wichtigkeit war die Erschließung der Oberflächenübermikroskopie durch das Abdruckverfahren [*R*], worauf wir noch zu sprechen kommen werden[1]). Auch die Elektronenbeugung wurde einbezogen [*40*].

Es dauerte nicht lange, und das Ausland wurde aufmerksam; zahlreiche Firmen in Europa, Amerika und Asien begannen, Elektronenmikroskope zu bauen. Wenn bis zur Gegenwart Deutschland auch in der Zahl der Geräte um eine Zehnerpotenz überholt ist, so soll man doch nicht vergessen, daß das Elektronenmikroskop aus der deutschen physikalischen Forschung stammt und daß es auch im Kriege und in der folgenden schwierigen Zeit hier entscheidend gefördert worden ist.

3. *Reifung des Elektronenmikroskops*

Von 1940 ab begann die Elektronenmikroskopie sich auszuweiten. Die Möglichkeiten waren aufgezeigt, und es hieß nun, die Geräte zu verbessern und den praktischen Bedingungen anzupassen, bevorzugte Anwendungen zu finden und die Nützlichkeit zu zeigen.

Es war ganz natürlich, daß die Physiker sich bemühten, den Vorstoß in unbekannte Tiefen so weit wie möglich zu treiben, wobei die erste Zehnerpotenz der Auflösung unmittelbar hinter der lichtmikroskopischen Grenze fast unbeachtet blieb. Die Benutzer der Mikroskope, unter denen die Biologen besonderen Eifer zeigten, drängten an die neue, jeweils von technischen Unzulänglichkeiten bestimmte Grenze der Auflösung, und die Konstrukteure und Entwicklungsphysiker bemühten sich, durch möglichst hohe Auflösungsleistung diesem Antrieb zu folgen. Darstellungen in populären Zeitschriften überboten sich, von ungeheuren Vergrößerungen zu sprechen; 100000fach war nichts Besonderes mehr. Diese Konzession an den Geist der Rekorde war dem Arbeitsgebiet allerdings wenig zuträglich. Meist benutzte man die hohen Vergrößerungen, von denen man redete, gar nicht im Elektronenmikroskop. Da hohe Originalvergrößerung kleines Gesichtsfeld und geringe Bildhelligkeit oder starke Objektbelastung bedeutet, nahm der Praktiker seine Bilder lieber mit geringer Vergrößerung auf und vergrößerte sie bis 10fach lichtoptisch nach. Die Züchtung der Geräte auf sehr große Auflösung war zwar für manche Zwecke wünschenswert, lenkte aber von ABBES Mahnung ab, für jede Aufgabe mit dem Mikroskop geringstmöglichen Auflösungsvermögens zu arbeiten.

Das große Anwendungsgebiet unmittelbar hinter der Grenze des Lichtmikroskops war sprunghaft durcheilt worden, die Ausbildung einfacher Geräte vernachlässigt, und bald sah man in zahlreichen Instituten den Ehrgeiz darin, das teuerste Gerät höchsten Auflösungsvermögens zu besitzen. Diese Entwicklung hatte noch einen weiteren Nachteil, indem so die Meinung gefördert wurde, Elektronenmikroskopie mit 100000facher Vergrößerung sei zwar für die Biologie und Medizin wichtig, aber wegen der viel zu hohen Vergrößerung für die Technik ungeeignet. Dieses verhängnisvolle Vorurteil kam der Trägheit weniger wissenschaftlich eingestellter Kreise entgegen. Noch heute ist diese Meinung nicht überwunden und läßt die Technik den bestehenden Möglichkeiten nur zögernd entgegenkommen.

Während des Krieges und in der unmittelbar darauf folgenden Zeit war man im Ausland nicht müßig geblieben. Vor allem in den USA war bei der Radio Corporation of America ein magnetisches Mikroskop nachentwickelt [*21*], [*32*] und in Hunderter-Serien auf den Markt gebracht worden, ein Gerät, das durch seine Robustheit sich schnell den amerikanischen Markt eroberte.

Auch Philips in Holland nahm kurz nach Beendigung des Krieges ebenfalls ein magnetisches Gerät [*31*] in Fertigung. Es unterschied sich von den älteren Elektronenmikroskopen vor allem durch seine gefällige Form, den publikumswirksamen Beobachtungsschirm, eine Einrichtung zur Beobachtung von Beugungsdiagrammen sowie durch eine nützliche Scharfstellhilfe, den „Wobbler" (s. später). Damit wurde die Konzession an das wenig fachmännische Benutzer-Publikum in neuer Sicht deutlich. Auch die Einführung von Bedienungshilfen und Ergänzungen, deren Prinzipe an sich bekannt waren, ist für dieses Gerät charakteristisch.

Der Wobbler (to wobble = verwackeln), dessen Prinzip schon bekannt [*11*] war, ist eine Einrichtung, mit deren Hilfe die Einfallsrichtung des Elektronenstrahles auf das Objekt in rascher Folge periodisch verändert wird. Damit wird gewissermaßen die an sich sehr geringe Beleuchtungsapertur vergrößert, so daß bei nunmehr geringer Schärfentiefe bequem scharfgestellt werden kann. Vor allem aber war die Beugungseinrichtung, die inzwischen von fast allen kommerziellen Elektronenmikroskopen übernommen worden ist, in technischer Hinsicht eine hervorragende Leistung. Ihr Prinzip war allerdings ebenfalls nicht neu, sondern bereits 10 Jahre zuvor [*7*] bei Untersuchungen zur Abbe-Theorie der Bildentstehung geklärt worden. Mit Hilfe dieser Anordnung können Beugungsdiagramme kleinster gewählter Objektbereiche

[1]) Es sei noch besonders angemerkt, daß bei diesen Arbeiten für unsere Gruppe stets der Aufbau des Gesamtgebiets der geometrischen Elektronenoptik im Vordergrund stand. Der Ausbau der Theorie, das experimentelle Studium der optischen Elemente, die Einordnung des Bekannten unter die neuen Aspekte und die Verfolgung neuer Möglichkeiten waren für uns gleichberechtigte Schritte. So sind auch unsere Monographien von 1936 der Elektronenoptik [*39*] und 1940 den Elektronengeräten [*35*] gewidmet worden, wobei das Elektronenmikroskop jeweils nur als Teilgebiet auftritt.

von etwa 1 μ Durchmesser aufgenommen werden. Dazu blendet man im etwa 50 bis 100fach vergrößerten Zwischenbild die interessierende Objektstelle zunächst durch eine Blende aus (Fig. 8 links) und schaltet dann die Projektionseinrichtung des Mikroskops so um, daß nicht das Zwischenbild weiter auf den Leuchtschirm projiziert wird, sondern das in der hinteren Brennebene des Objektivs entstehende Beugungsdiagramm („primäres Interferenzbild" nach ABBE).

Ein weiteres, in den vierziger Jahren im Ausland zu kommerzieller Bedeutung gekommenes Gerät ist das bei Trüb, Täuber & Co. in der Schweiz entwickelte Elektronenmikroskop [*23*], [*43*]. Es arbeitet mit elektrostatischem Objektiv und mit magnetischem Projektiv, wobei das elektrostatische Objektiv durch seine Präzision und besonders gute Spannungsfestigkeit bemerkenswert ist. Diese Entwicklung konnte sich auf die Erfahrungen der Firma beim Kaltkathoden-Oszillographen stützen, von dem auch zwei wesentliche Konstruktionsmerkmale zum Elektronenmikroskop übernommen wurden: die kalte Kathode und die Molekularpumpe zur Evakuierung des Gerätes. Bei der kalten Kathode werden die Elektronen (Kathodenstrahlen!) dadurch ausgelöst, daß positive Ionen mit großer Energie auf die Kathode prallen. Die Ionen stammen aus einem Gebiet verdünnten Gases vor der Kathode, das gegenüber dem hochevakuierten sonstigen Strahlengang des Elektronenmikroskops aufrecht erhalten werden muß. Das setzt eine dauernd laufende Pumpe voraus, die die durch Abschlußblenden in das Mikroskop dringende Luft laufend abpumpt. Die Luft wird nahe der Kathode zugelassen und kann hinsichtlich ihrer Menge durch ein Ventil gut dosiert werden. Man sagt dieser Elektronenerzeugung und dem ganzen Gerät Robustheit nach.

Unter den vielen anderen Geräten, wie z.B. dem bei der Compagnie pour télégraphie sans fil entwickelten, ebenfalls elektrostatischen Gerät [*17*], dem elektrostatischen Gerät der Farrand Optical Company u.a., hat in der westlichen Welt vor allem das magnetische Gerät der Metropolitan Vickers [*18*] innerhalb Englands große Bedeutung erlangt.

Die Nachentwicklung von Elektronenmikroskopen in Rußland und in Japan begann unmittelbar nach Kriegsende; es sind zahlreiche Typen vor allem mit magnetischen, aber auch mit elektrostatischen Linsen entwickelt worden. Während die russischen Geräte fast ausschließlich nur der Forschung in Rußland selbst zur Verfügung stehen, treten die japanischen Geräte auch auf dem Weltmarkt in Erscheinung.

4. Die deutsche Entwicklung nach dem Krieg

Die ersten deutschen Nachkriegsgeräte wurden in den Süddeutschen Laboratorien in Mosbach, wohin die Reste der Entwicklungsstelle des Verfassers sich gerettet hatten, gebaut und immer mehr den modernen Forderungen angepaßt. Wiederum hatten sich — wie rund 10 Jahre zuvor in Berlin — hervorragende Elektronenphysiker eingefunden, die nun teils an der Entwicklung des Elektronenmikroskops, teils mehr wissenschaftlich arbeiteten [*28*], [*29*], [*34*], [*39*]. Nach 1948 kamen auch Siemens-Geräte in verbesserter Ausführung wieder auf den Markt. In Ostberlin wurde ein magnetisches Elektronenmikroskop, in Jena ein elektrostatisches Mikroskop entwickelt. Diese Entwicklungen lehnten sich eng an die älteren deutschen Geräte an, zumal die Erbauer Mitarbeiter der alten Berliner Entwicklungsstellen waren.

Auf der Tagung der Dt. Gesellschaft für Elektronenmikroskopie in Bad Soden (1950) bezeichnete der Verfasser in seinem Einführungsvortrag die damaligen Elektronenmikroskope als „eine Art Urform", aus der sich zwei Typen entwickeln sollten. „Das eine Gerät wird ein einfaches Gebrauchsgerät, das andere ein hochqualifiziertes Spezialgerät sein". Schon damals gab es bereits solche einfachen Gebrauchsgeräte für den Anschluß an das lichtmikroskopische Gebiet, z.B. das japanische Gerät von SHIMADZU, das nur 3000 Dollar kosten soll. Hier sei auch das Experimentiergerät von SEEMANN erwähnt.

In den inzwischen vergangenen 7 Jahren hat sich die Lage wenig verändert. Der als „Urform" bezeichnete Typ des Elektronenmikroskops steht zahlenmäßig noch immer stark im Vordergrund. Es handelt sich dabei um Geräte einer höheren Güteklasse, deren Preis bei 100000.— DM liegt. Die auf die wenigen ausgesprochenen Spitzentypen für höchste Ansprüche folgenden Geräte der Mittelklasse sind trotz allem immer noch auf anspruchsvolle Benutzer zugeschnitten. Man muß das sehr bedauern, denn ein Instrument, das nicht teurer als eine gute Röntgenanlage ist, dürfte für viele Zwecke ausreichen und würde sich vielleicht auch neue, weniger zahlungskräftige Interessentenkreise erobern können. Allerdings ist es mit dem Kauf eines Elektronenmikroskops ebenso wenig getan wie mit dem eines Flügels. Beide erfordern eine gute Technik der Benutzung, und es ist daher oft besser, sich etwas vorspielen zu lassen, als sich selbst auf einem Bechstein zu versuchen. Es scheint so, als ob der Gedanke von Gemeinschaftsinstituten, den der Verfasser bereits früher empfohlen hat, sich als fruchtbar erweist. Nicht das Gerät allein garantiert den erfolgreichen Vorstoß in den Mikrokosmos, sondern im gleichen Maße eine ausgefeilte Präparationstechnik, umfassende experimentelle Erfahrung sowie Phantasie und Instinkt für neue gangbare Wege. Alles zusammen wird man von einem Benutzer erst nach langjähriger Tätigkeit erwarten dürfen.

5. Oberflächen-Übermikroskopie

Das Elektronenmikroskop ist nicht nur als Durchstrahlungsmikroskop zum selbstverständlichen Handwerkszeug auf biologischen und anderen Gebieten geworden, wo das Lichtmikroskop nicht mehr ausreicht. Die in der Erschließungszeit gepflegte Mikroskopie selbststrahlender Körper hat im Laufe der Entwicklung starke neue Impulse erhalten und tritt heute wieder mehr in den Vordergrund.

Nachdem auch bei Emissionsaufnahmen bereits 1941 die Auflösungsgrenze des Lichtmikroskops überschritten war, hatte E.W. MÜLLER seine früheren Bemühungen mit dem Feld-Emissionsmikroskop weitergeführt und jene überraschenden Aufnahmen von Molekeln zeigen können, die sich auf der emittierenden Wolframspitze festsetzen. Mit dem Gerät, das — in einfachster Ausführung — bei Leybolds Nachfolger bereits für Schulzwecke zu haben ist, können durch die Projektion von der Spitze aus höhere Auflösungen und Vergrößerungen als mit dem kon-

ventionellen teuren Übermikroskop erzielt werden. Neuerdings sind erstaunliche Bilder von Wolframkristallstrukturen u. a. m. vorgewiesen worden, von denen Fig. 4 ein Beispiel gibt. MÜLLER erreichte mit seinem mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Gerät, das er als Helium-*Ionen*mikroskop benutzte, eine Auflösungsgrenze unter 0,3 mμ und stellte damit die konventionellen Linsen-Elektronenmikroskope in den Schatten, deren heutige Grenzleistung rund dreimal schlechter ist.

Aber auch die Bilderzeugung mit den älteren Abbildungs-Emissionsmikroskopen, bei denen im Gegensatz zu der soeben erwähnten Projektionseinrichtung Linsen verwendet werden, hat Fortschritte gemacht. Von Philips ist ein Emissionsmikroskop für einen breiteren Benutzerkreis auf den Markt gebracht worden. Wesentliche Verbesserungen der Abbildungsqualität wurden erzielt [*29*], nachdem Elektronenauslösung durch Ionenbeschuß gewählt worden war (Fig. 5). Der Leser vergleiche das erste derartige Elektronenbild (Fig. 2) mit den heutigen Emissionsbildern (Fig. 4 und 5).

Zur Abbildung von Oberflächen hat sich das Mahlsche Abdruckverfahren in den letzten Jahren weiterhin bewährt, das auch merkliche Verbesserungen erfahren hat. Bei diesem Verfahren verzichtet man ganz auf die direkte Abbildung der Oberfläche selbst, stellt vielmehr eine durchstrahlbare Matrize her. Es kann das eine feine Lack-Haut oder eine aufgedampfte Kohlenstoff-Haut oder auch die natürliche Oxydhaut (wie bei Aluminium) sein. Eine solche Lackhaut, in die das Oberflächengebirge eingeprägt ist, wird dann im Elektronenmikroskop durchstrahlt und abgebildet. Aber sie ist für den Betrachter matt, wie wenn er die Sommerlandschaft bei hohem Sonnenstand aus dem Flugzeug sieht. Um die Landschaft plastisch zu erhalten, wartet der Landschaftsphotograph geeignet flachen Sonnenstand ab, während der Elektronenmikroskopiker seine Abdruckpräparate noch schräg von der Seite her mit Schwermetall bedampft, wodurch sich dann Bilder außerordentlicher Plastik erhalten lassen. Bringt man noch Polystyrolkügelchen auf das Präparat, so kann man aus der Schattenlänge auf Höhen und Tiefen des Gebirges schließen usf.

Als Doppelabdruckverfahren (Kohlenstoffbedampfung zur Erzielung von Stützschichten [*9*]) erreicht es heute eindrucksvolle Bilder (Fig. 6). Für technische Aufgaben ist die Zielpräparation, bei der eine bestimmte Stelle im Lichtmikroskop ausgewählt wird, eine wesentliche Hilfe [*4*]. Sie erlaubt es, bei einem Vorgang, der eine Änderung des Objektes bedingt, von Zeit zu Zeit immer wieder die gleiche Stelle des Objektes im Elektronenmikroskop zu betrachten und die Änderung zu verfolgen (Fig. 7).

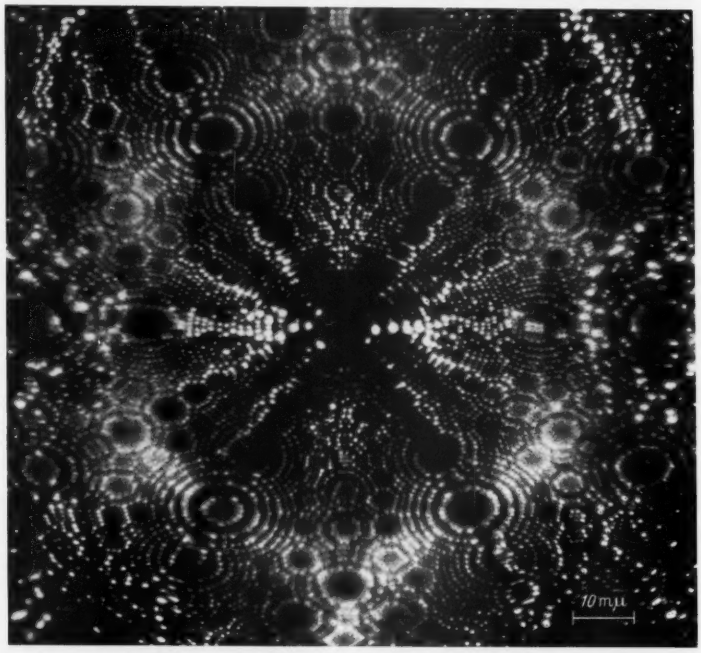


Fig. 4. Abbildung einer Wolframspitze im Feldionen-Mikroskop nach E. W. MÜLLER. Vergr. 1 000 000fach

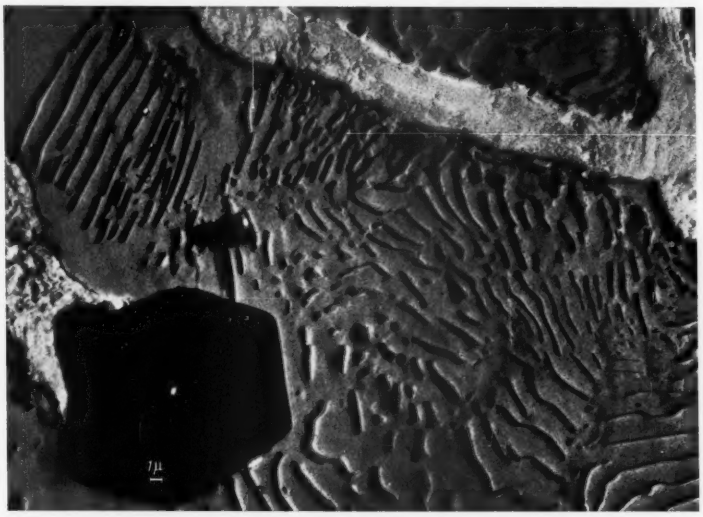


Fig. 5. Abbildung einer Perlit-Stahlfläche, die durch Ionenstoß zur Elektronenabgabe angeregt ist, nach G. MÖLLENSTEDT und KELLER. Vergr. 1500fach

Fig. 6. Abbildung einer angeätzten Messingfläche nach dem Mahlschen Abdruckverfahren. E. BRÜCHE und H. POPPA. (Präparat H. SPÄHN.) Vergr. 3600fach

6. *Der Entwicklungsstand der Durchstrahlungs-Mikroskopie*

Die Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope sind in den letzten Jahren weiter verbessert worden. Abgesehen von allgemeiner Reifung sieht man bei den Hochleistungsgeräten heute zahlreiche Einrichtungen für selbstverständlich an. Dazu gehören die Vorrichtungen, die der Ausschleusung von Objekt und Photomaterial dienen, Vorrichtungen, die bereits bei den ersten in Deutschland gebauten Geräten vorhanden waren. Hierzu gehören weiter die Scharfstellhilfen, meist in Form lichtstarker Einblickmikroskope, die einen Teil der sonst erforderlichen elektronenmikroskopischen Vergrößerung übernehmen. Die Möglichkeit zur Anwendung *kleiner* Vergrößerung bei großem Gesichtsfeld, Spezialkondensoren usw. sind selbstverständliche Attribute guter Elektronenmikroskope geworden. Von den weiteren nicht unmittelbar verständlichen Vorrichtungen seien noch folgende genannt:

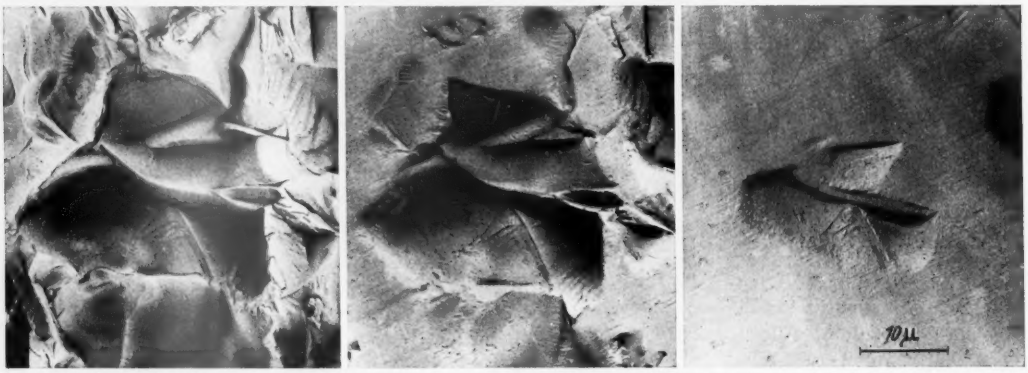


Fig. 7. Verfolgung eines Vorganges im Elektronenmikroskop unter Anwendung von Abdruckverfahren und Zielpräparation. Aufnahme H. POPPA. Beim Polierprozeß des Glases wird die Oberfläche mehr und mehr abgetragen und das Schleifgrübchen verschwindet. Vergr. 1400fach

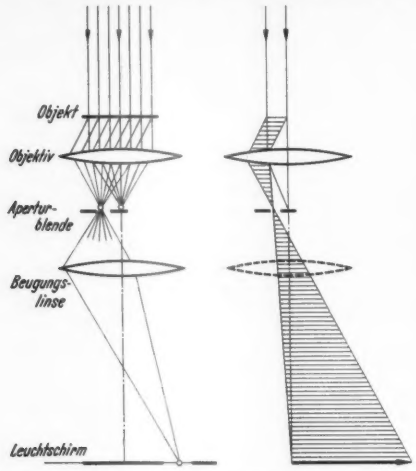


Fig. 8. Dunkelfeld-Prinzip im Elektronenmikroskop. Links: Einstellung der Aperturblende bei auf „Beugung" geschaltetem Strahlengang. Rechts: Dunkelfeld-Abbildung. Die Beugungslinse ist außer Betrieb

a) *Stereo-Einrichtung.* Der räumliche Eindruck, den wir von unserer Umwelt erhalten, geht neben der perspektivischen Erfahrung sowie neben dem Konvergenz- und Akkomodationsreiz unserer Augenmuskulatur in erster Linie auf die Verschiedenheit der beiden Netzhautbilder zurück. Bietet man den Augen entsprechend verschiedene Bilder an, dann entsteht unmittelbar ein plastischer Eindruck, wie etwa bei der „dreidimensionalen" Kinoprojektion. Das gleiche gilt für Elektronenbilder, wenn man mit jedem Auge ein unter entsprechend anderem Blickwinkel aufgenommenes Bild betrachtet. Man sieht das Objekt plastisch. Im Gegensatz zur dreidimensionalen Landschafts- oder Portraitphotographie benützt man beim Elektronenmikroskop jedoch nicht zwei Vergrößerungs- und Aufnahmeeinrichtungen zu gleicher Zeit, sondern man nimmt mit der einen vorhandenen Projektions- und Aufnahmeeinrichtung das Objekt nach-

einander unter zwei verschiedenen Blickwinkeln auf. Zu diesem Zweck muß das Präparat im Elektronenmikroskop zwischen den zwei aufeinanderfolgenden Aufnahmen um einen Winkel von etwa 5 bis 10° gekippt werden. Dazu dienen die verschiedenen als Stereo-Einrichtung bezeichneten Vorrichtungen.

b) *Beugungs-Umschaltung*. Die Kenntnis, welche die Beugung vermittelt, ist eine wesentliche Erweiterung der Aussage des Elektronenbildes. In der Brennebene des Elektronenobjektivs entsteht dieses „Bild", das über die kristalline Struktur der zugehörigen Objektstelle Aufschluß gibt. In verschiedener Weise wird dieses „Bild" an Stelle des Elektronenbildes auf den Leuchtschirm projiziert (Fig. 8 links).

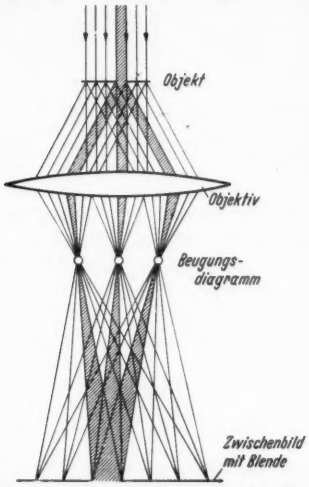


Fig. 9. Prinzipschema des Strahlenganges zur Beugungs-Untersuchung kleinster Objektbereiche. Bringt man in der Ebene des Zwischenbildes eine (einstellbare) Blende an, so sind bei einer weiteren Projektion des Beugungsdiagramms nur die durch die Blende hindurchgelassenen Strahlen wirksam. Sie stammen, wie man sieht, von einem nur kleinen Objektbereich

c) *Feinstrahlkondensor*. Statt im Zwischenbild gemäß Fig. 9 einen feinen Objektbereich für eine nachfolgende Beugungsuntersuchung auszublenden, kann man auch von vornherein den Querschnitt des Beugungsbündels mit Hilfe eines Kondensors entsprechend fein zusammenziehen. Das hat gegenüber der Ausblendung im Zwischenbild den Vorteil, daß bei empfindlichen Objekten nicht interessierende Objektpartien nicht unnötig mit Elektronen bestrahlt werden. Die Justierung des Feinstrahlkondensors ist jedoch recht schwierig.

d) *Dunkelfeld-Einrichtung*. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie wird bei der Dunkelfeld-Mikroskopie im Elektronenmikroskop meistens nicht die Beleuchtung entsprechend verändert (Dunkelfeldkondensor), sondern die hinter dem Objektiv vorhandene Aperturblende wird zur Seite geschoben (Fig. 8 rechts).

e) *Stigmator*. Durch mangelnde Fertigungspräzision, bei Materialinhomogenität des Polschuh-Materials magnetischer Linsen, vor allem aber durch sehr schwer zu vermeidende Verschmutzungen innerhalb des Objektivs bei elektrischen oder magnetischen Linsen wird die Rotationssymmetrie der Abbildungsfelder gestört, die Linse wird astigmatisch. Ebenso wie man den astigmatischen Sehfehler des Auges durch die entsprechend angepaßte Brille kompensieren kann, so kann man den achsialen Astigmatismus der Elektronenlinsen durch ein zusätzliches Korrekturfeld beseitigen. Die Einrichtungen, mit denen man solche zusätzlichen Korrekturfelder erzeugt (Fig. 10) oder mit denen man das Feld der Linse selbst immer wieder rotationssymmetrisch gestalten kann, die Stigmatoren, sind im Hinblick auf die von Fall zu Fall wechselnden Störungen, welche auf Verschmutzungen zurückgehen, so konstruiert, daß man die Korrekturwirkung jederzeit leicht dem Bedarfsfall anpassen kann.

Noch einige Worte über die so erwünschte Linsenverbesserung. Die Bestrebungen, die unvermeidlichen Linsenfehler durch bewußten Verzicht auf die Rotationssymmetrie zu umgehen, sind erfolgversprechend [*39*] im Gange; technische Erfolge liegen jedoch noch nicht vor. Diese Korrektur des Öffnungsfehlers der Elektronenlinsen ist insofern schwierig, als sich z. B. bei der elektrischen Linse — durch die Potentialtheorie begründet — keine zeitlich unveränderlichen, raumladungsfreien Korrekturfelder von rotationssymmetrischer Form herstellen lassen. Dagegen haben Felder von nur vierzähliger Symmetrie (Fig. 11) in ihren Symmetrieebenen die geforderte Eigenschaft. Man muß daher die einzelnen Bildpunkte durch Verwendung von Zylinderlinsen zu sehr schmalen Strichen auseinanderziehen, um dann in der Strichrichtung korrigieren zu können, ohne daß in den anderen Richtungen eine zusätzliche Verschlechterung eintritt. Die Theorie zeigt, daß nach zweimaliger, hintereinander unter 90° so erfolgter Korrektur ein drittes derartiges Korrekturfeld genügt, um den noch verbliebenen Fehler in den 45°-Richtungen voll zu kompensieren. Aber selbst bei nur einmaliger Anwendung eines Korrekturfeldes ist bei sonst rotationssymmetrischer Strahlführung eine Intensitätskonzentration auf kleinerem Raum und damit eine Verbesserung der Bildqualität zu erwarten.

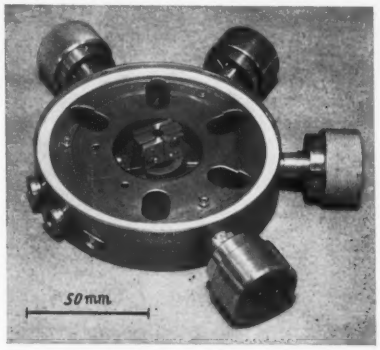


Fig. 10. Erster kommerzieller elektrostatischer Stigmator nach O. SCHERZER und O. RANG

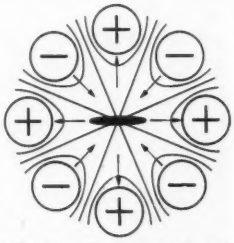


Fig. 11. Korrekturfeld nach O. SCHERZER zur Beseitigung des Öffnungsfehlers. Man darf dem zu korrigierenden Bündel nur in der für die Korrektur geeigneten Richtung eine merkliche Ausdehnung geben. Das geschieht mit Hilfe eines stark astigmatischen Strahlenganges

Eine andere Korrekturmöglichkeit der Linsen bietet die Verwendung von hochfrequenten Wechsel-

feldern an Stelle statischer Felder. Bei solchen Hochfrequenzlinsen, die im Impulsbetrieb arbeiten müssen, ändert sich das Potentialfeld während des Elektronen-

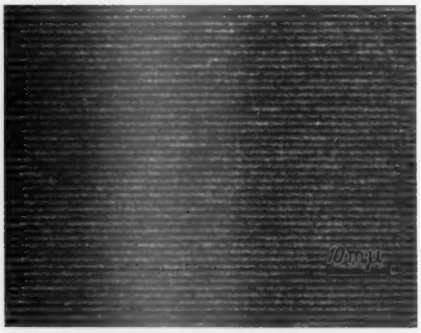


Fig. 12. Auflösungstest eines Siemens-Elmiskops. Kupferphthalocyanin. Vergr. 1000000fach

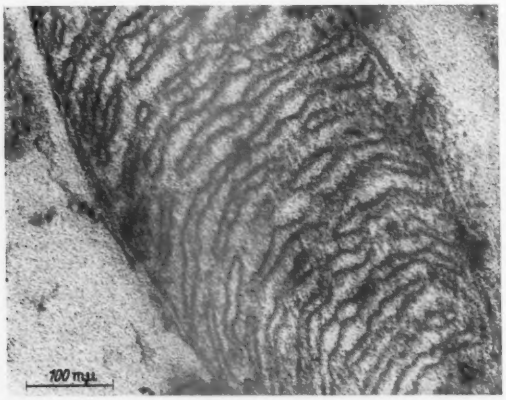


Fig. 13. Diaphragma-Muskel der Ratte, Schnitt. Aufnahme mit dem Siemens-Elektronenmikroskop Elm. I. Vergr. 140000fach

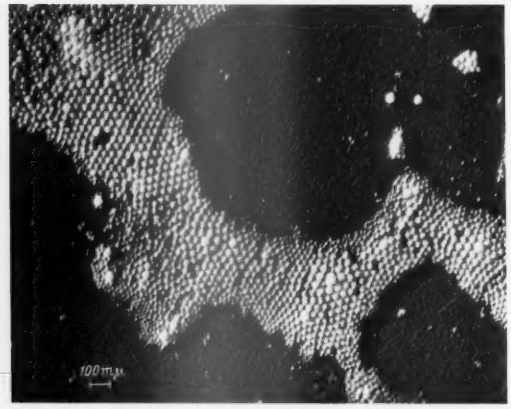


Fig. 14. Polystyrol-Dispersion, schräg bedampft. Die Kügelchen von 10 bis 50 mμ haben sich zu regelmäßigen Mustern geordnet. Aufnahme mit dem AEG-ZEISS-Elektronenmikroskop EM 8. Vergr. 34000fach

durchgangs durch die Linse. Damit lassen sich im Prinzip stark divergierend in die Linse eintretende Elektronen wieder in einem Punkt vereinigen. Da die Laufzeit der Elektronen durch die Linse nur etwa 10^{-9} sec beträgt, muß die Feldänderung sowie die Herstellung des Anfangszustandes für den Eintritt des nächstfolgenden Elektronenpaketes entsprechend rasch erfolgen: das Feld pulsiert mit sehr hoher Frequenz.

Die letzte Chance für eine elektronenoptische Linsenkorrektur ist die Fixierung von Ladungen im Strahlengang, die das Potentialfeld ändern. Diese Raumladung muß rotationssymmetrisch, quasistatisch und nach bestimmten Gesetzmäßigkeiten angeordnet sein. Eine ausgespannte, entsprechend aufgeladene Folie könnte diese Bedingungen erfüllen, wenn sie nicht zu dicht wäre und damit den Strahlengang stören würde. Trotzdem ist auch dieser Weg, der im gaskonzentrierten Elektronenstrahl durch die dort laufend erzeugten positiven Ionen realisiert ist, auch für die Linsenkorrektion nicht hoffnungslos.

7. Die heutigen kommerziellen Geräte

Die kommerziellen Geräte können an dieser Stelle nicht sämtlich aufgeführt werden. Es genüge, einige wichtige Typen hervorzuheben[1]).

Die Spitze hinsichtlich universeller Verwendbarkeit und hoher Bildqualität dürfte das Elektronenmikroskop Elmiskop I von Siemens & Halske einnehmen, bei dessen Konstruktion und Herstellung nicht gespart ist. In diesem Gerät sind die meisten Erfahrungen der deutschen und der ausländischen Forschung vereint, und es ist zu hoffen, daß es eines Tages in allen Einzelheiten für die sonstigen Elektronenmikroskope Vorbild sein kann, soweit es sich um Geräte höchster Züchtung handelt.

Die Auflösungsgrenze des Elmiskops ist unter 1 mμ = 1 nm = 10^{-6} mm herabgedrückt worden [*27*] und nähert sich damit bereits beachtlich der bei sphärisch unkorrigierten Linsen theoretisch überhaupt möglichen Grenze, die bei 0,35 mμ liegt[2]). Fig. 12 zeigt eine der höchstaufgelösten Testaufnahmen. Wie gewaltig der in den vergangenen 25 Jahren erzielte Fortschritt ist, läßt sehr deutlich der Vergleich der Fig. 13 mit den Fig. 1 und 3 aus der Anfangszeit erkennen.

Aus der Bundesrepublik Deutschland ist neben dem Siemens-Elmiskop das AEG-Zeiß-EM 8 hervorzuheben, das Ergebnis der anderen deutschen Entwicklungsgruppe. Das Gerät, das nach dem Kriege in den Süddeutschen Laboratorien in Mosbach seine ausgereifte Form gewonnen hat [*34*], dürfte zusammen mit dem Siemens-Gerät die Spitzengruppe in der Geräteklasse der Weltproduktion einnehmen (Fig. 14). Leider ist es heute wegen Einschränkung der Fertigung, also aus Gründen, die nichts mit der Sache zu tun haben, noch rarer als das Siemens-Gerät. Das EM 8 ist in mancher Einzelheit gegenüber anderen Lösungen unerreicht. Technisch ist der Zwischenbeschleuniger [*29*] besonders interessant, bei dem das Objekt in einem Faraday-Käfig auf positives Potential gebracht wird, so daß die Elektronengeschwindigkeit sich im Interesse einer weitgehenden Objektschonung erhöht (Fig. 15). Dies rührt daher, daß bei größerer Elektronenenergie der Wirkungsquerschnitt der Atome des Objekts hinsichtlich der Kern- und Hüllenstreuung geringer ist.

[1]) Der Verfasser merkt an, daß er selbst seit 1952 nicht mehr an der Entwicklung von Elektronenmikroskopen beteiligt ist und zu keiner Entwicklungsfirma in engeren Beziehungen steht.

[2]) Das Elmiskop hat magnetische Linsen. Die theoretische Auflösungsgrenze der elektrostatischen Geräte liegt etwas höher. Hier sind im Institut von SCHERZER 1,5 mμ experimentell sichergestellt.

Bei *durchstrahlbaren* Objekten bedeutet das eine Schonung der Objekte. Da die Elektronen nachträglich wieder abgebremst werden, also langsamer auf den Leuchtschirm bzw. die Photoplatte auftreffen, entsteht dort weniger Bremsstrahlung, und damit verbessert sich bei geeigneten Schirmen bzw. Platten das Auflösungsvermögen. Die Bilder werden schärfer und lassen sich stärker nachvergrößern. Infolgedessen kann die Vergrößerung im Elektronenmikroskop kleiner und damit die Bestrahlungsintensität wesentlich geringer gehalten werden. Insofern wird also *auch in den undurchstrahlbaren* Objektpartien trotz erhöhter Elektronengeschwindigkeit eine Verminderung der absorbierten Energie erzielt. Dazu verbessert sich noch das Durchdringungsvermögen, ein kleiner Vorzug, der früher den magnetischen Geräten mit 100 keV Elektronenenergie vorbehalten gewesen war.

Aus der Gruppe der einfacheren Geräte sei zunächst das EM T der Radio Corporation of America angeführt, das mit permanentmagnetischen Linsen ausgerüstet ist. Es hat sich wegen seiner Primitivität jedoch bisher nicht einzubürgern vermocht. Auch die japanische Firma Hitachi bietet ein permanentmagnetisches Gerät an, das gut und preiswert sein soll. Das Kleingerät von Philips verdient Beachtung, doch scheint auch hier trotz mancher Neuerung noch kein durchschlagender kommerzieller Erfolg erzielt zu sein. Das neue Kleingerät von Carl Zeiss (Oberkochen), das 1956 auf dem Europäischen Kongreß in Stockholm gezeigt wurde, ist noch nicht auf dem Markt. Eine Konstruktion von v. BORRIES ist nicht in die Fertigung genommen worden. Diese Beispiele dürften für die Situation bei den „Kleingeräten" genügen. Festgehalten sei, daß es bis heute nicht gelungen ist, die von den Benutzern gestellten Ansprüche gleichzeitig mit einem niedrigen Preis in Einklang zu bringen, so daß für die breite Benutzerschicht noch immer die Geräte der Mittelklassen dominieren.

8. *Wege in die Zukunft*

Von der Weiterentwicklung und Perfektionierung des Elektronenmikroskops durch Verbesserung der Linsen wurde bereits gesprochen. Auch die Hoffnung, daß die Hersteller durch weise Beschränkung im Sinne ABBES ein einfaches, billiges, aber für viele Zwecke ausreichendes Gerät herausbringen werden, wurde erwähnt.

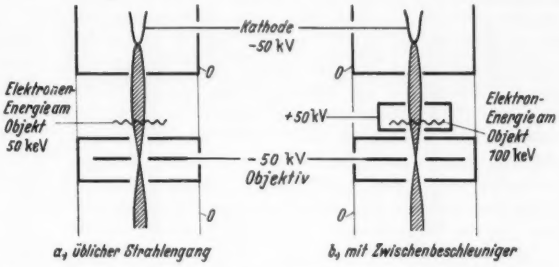


Fig. 15. Prinzip des von G. MÖLLENSTEDT entwickelten Zwischenbeschleunigers. Links: Üblicher Strahlengang. Objekt auf 50 kV. Rechts: Mit Zwischenbeschleuniger. Objekt auf 100 kV

Außer diesen Hauptwegen sind einige andere eingeschlagen worden, bei denen entweder aus der Lichtoptik bekannte, spezielle Mikroskoptypen auch in der Elektronenoptik verifiziert werden sollen oder besondere Möglichkeiten der Elektronenoptik verfolgt werden. Eine bemerkenswerte Konstruktion der ersten Art ist das Interferenz-Elektronenmikroskop, das die vom Lichtinterferenz-Mikroskop her bekannten äquidistanten Streifen und die typischen Voraussetzungen an Phasenobjekten erkennen läßt (Fig. 16).

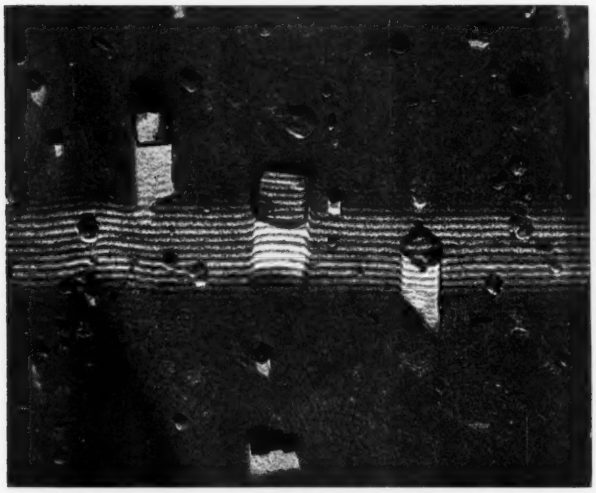


Fig. 16. Kohlenstoffhüllen von MgO-Kristallen mit Schatten im Interferenzmikroskop von MÖLLENSTEDT und BUHL. Die Interferenzstreifen springen an der Schattengrenze entsprechend der geänderten optischen Dicke. Vergr. 9500fach

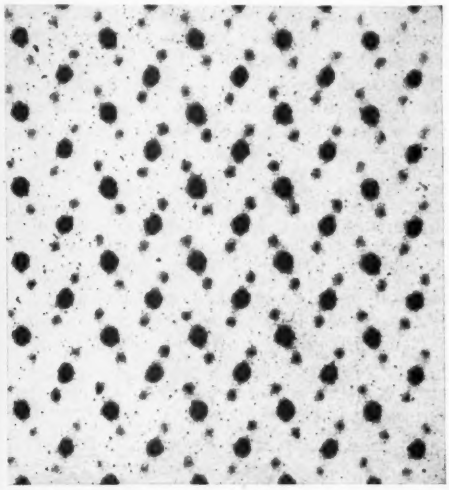


Fig. 17. Gitterstruktur von rhombisch kristallisierendem FeS_2 (Markasit) nach BUERGER. Vergr. 25000000fach

Die Feld-Elektronen- und Ionenmikroskope mit ihrem außerordentlich hohen Auflösungsvermögen, die heute bereits einzelne Atome auf ihren Gitterplätzen zu sehen gestatten, wurden bereits erwähnt (Fig. 4). Während hier erfolgreich mit Ionen-Strahlung gearbeitet wird, ist von anderen Bestrebungen, mit den kurzwelligen Ionen besondere Auflösungsleistung in

Linsen-Elektronenmikroskopen zu erzielen, wenig bekannt geworden.

Erwähnt sei schließlich noch die nicht unmittelbar zur Elektronenmikroskopie gehörige Zweiwellen- oder Zweischritt-Mikroskopie, bei der aus dem Beugungsdiagramm, das mit Röntgen- oder Elektronenstrahlen aufgenommen wird, das Bild des Gegenstandes rekonstruiert wird [7]. Die gezeigten Bilder, so etwa die Gitterstruktur von Markasit (Fig. 17), erschienen zwar fast noch erregender als die des Feldionenmikroskops; aber die Mühen und Schwierigkeiten, die in richtiger Wahl der Phasen bei der Rekonstruktion entstehen, dürften das Verfahren vorläufig kaum über interessante Versuche hinausführen, ganz abgesehen davon, daß das Verfahren nur „statistische Bilder" ergibt.

9. *Elektronenmikroskopie in Deutschland und in der Welt*

Oftmals wurden Ministerien und Hilfsorganisationen der Wissenschaft zur Unterstützung der Elektronenmikroskopie aufgefordert, damit Deutschland mit der Forschung der Welt Schritt halten könne. Noch 1955 richtete der kürzlich verstorbene unermüdliche Vorkämpfer für die Elektronenmikroskopie BODO V. BORRIES nach einer Reise in die USA einen Appell an die Kultusministerien, neue Forschungsplanstellen für Mikromorphologie der belebten Welt zu schaffen. V. BORRIES, der bis zu seinem Tode Präsident der International Federation of Electron Microscope Societies war, wies darauf hin, daß 1955 von den 1300 Elektronenmikroskopen auf der Welt in Deutschland höchstens 60 Geräte ständen, also knapp 5%. Inzwischen haben sich die Zahlen der Elektronenmikroskope in Deutschland und den anderen Staaten erhöht; auf der Asiatischen Regionaltagung in Tokio sprach man Oktober 1956 von 1800 Geräten, und man wird beim Erscheinen dieses Berichts mit 2000 Mikroskopen rechnen können. Ob der Prozentsatz der Übermikroskope in Deutschland gewachsen ist, weiß der Referent nicht. Aber es sei doch dankend anerkannt, daß die deutschen Ministerien und die Deutsche Forschungsgemeinschaft die Mahnungen der Fachleute nicht überhört haben, so daß von mancher erfreulichen Unterstützung zu berichten ist.

An zahlreichen Hochschulen sind Laboratorien für Elektronenmikroskopie eingerichtet worden. Das durch den Tod seines Leiters verwaiste Rheinisch-Westfälische Institut für Übermikroskopie wird als morphologisches Institut für die belebte Natur ausgebaut; in Mosbach ist ein allgemeines Institut für die technischen Anwendungen entstanden. Zahlreiche Hochschul-Institute haben sich Elektronenmikroskope anschaffen können, und an einigen Hochschulen, so München, Münster, Tübingen sind Lehrstühle bzw. Institute für das Gebiet errichtet worden.

Der vorstehende Bericht ist in hohem Grade lückenhaft. Er konnte nur einige wenige Hinweise aus der 25jährigen Entwicklung des Elektronenmikroskops geben. Nicht besprochen wurden die zahlreichen Anwendungen, insbesondere in der Biologie. Auch von der Präparationstechnik, insbesondere der modernen Dünnschnitt-Technik, war keine Rede. Selbst die Hinweise auf die Mikroskopie haben Lücken; so fehlen z. B. die Oberflächenmikroskopie bei streifendem Einfall [8] und die Rastermikroskopie [1].

Bereits 1950 zählte die Bibliography of Electron Microscopy, die das National Bureau of Standards herausgegeben hat, 1932 Veröffentlichungen; die deutsche Bibliographie in der Z. wiss. Mikroskopie kam im März-Heft 1957 bis zur Nummer 2853; ein gutes Dutzend Bücher über Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie, über die Theorie und die Anwendungen folgten der ersten Monographie [1]). Die Wechselwirkung von Objekt und Strahlung wurde als Buch behandelt [2]). Auch der Anwendung und der Präparation sind Werke gewidmet worden [3]). Die Theorie ist in den letzten Jahren wieder durch Ausbau der wellenmechanischen Theorie eingehend bearbeitet worden [4]). Von den Tagungen, die teilweise internationalen Charakter haben, sind umfangreiche Tagungsbücher erschienen, die das erste dünne Bändchen dieser Art [5]) in Vergessenheit geraten ließen. Wer sich heute einen Überblick über das Gebiet verschaffen will, sei auf den Band 33 des Handbuchs der Physik [6]), der die Korpuskeloptik auf 700 Seiten theoretisch und experimentell behandelt, verwiesen.

Die Lawine von Arbeiten und Veröffentlichungen, deren Gesamtheit sich von einem Einzelnen nicht mehr übersehen läßt, hat — und das sei abschließend nochmals gesagt — ihren Ursprung in den theoretischen Untersuchungen von HANS BUSCH über die magnetische Elektronenlinse aus den Jahren 1925/27. Die ersten Arbeiten von 1932 über das Elektronenmikroskop waren die Konsequenz dieser Erkenntnisse.

Literatur

[1]) BRÜCHE, E., u. O. SCHERZER: Geometrische Elektronenoptik. Berlin: Springer 1934. — [2]) BORRIES, B. v.: Die Übermikroskopie. Berlin: Saenger 1949. — [3]) WYCKOFF, R. W. G.: Electron Microscopy. New York: Interscience Publ. 1949. — [4]) GLASER, W.: Grundlagen der Elektronenoptik. Wien: Springer 1952. — [5]) BUSCH, H., u. E. BRÜCHE: Beiträge zur Elektronenoptik. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1937. — [6]) GLASER, W., u. S. LEISEGANG: Handbuch der Physik, Bd. 33, Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956.

Autoren-Verzeichnis

Die Autoren und ihre Arbeiten aus der Anfangszeit sind zusammengestellt in „Bibliography of Electron Microscopy" durch MARTON, SASS, SWERLOW, VAN BRONKHORST und MERYMAN; Circular 502 des National Bureau of Standards Washington (Preis 25 cents).

[1] v. ARDENNE, [2] BACHMANN, [3] BEHNE, [4] BETHGE, [5] CROOKES, [6] BIRKELAND, [7] BOERSCH, [8] v. BORRIES, [9] BRADLEY, [10] BRÜCHE, [11] BUSCH, [12] CHALBICK, [13] DAVISSON, [14] DRECHSLER, [15] GLASER, [16] GOLDSTEIN, [17] GRIVET, [18] HAINE, [19] HENNEBERG, [20] HERTZ, [21] HILLIER, [22] HITTORF, [23] INDUNI, [24] JOHANNSON, [25] KNOLL, [26] KÖNIG, [27] LEISEGANG, [28] MAHL, [29] MÖLLENSTEDT, [30] PICHT, [31] LE POOLE, [32] RAMBERG, [33] RAMO, [34] RANG, [35] RECKNAGEL, [36] RIECKE, [37] RÜDENBERG, [38] RUSKA, [39] SCHERZER, [40] SEEMANN, [41] STINTZING, [42] STÖRMER, [43] WEGMANN, [44] WEHNELT, [45] WIECHERT.

Physikalisches Laboratorium Mosbach, Mosbach i. Baden

Eingegangen am 8. August 1957

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Über die kinetische Gastheorie und die Transportphänomene in der Gasphase *)

An einem umfangreichen experimentellen Material, insbesondere hinsichtlich der Diffusion leichter Molekeln in schwerere sowie der Viskosität von Gemischen aus denselben Molarten angestellte Untersuchung **) führte zu dem Befund, daß die Diffusion nicht eine Funktion der Molgeschwindigkeit schlechthin ist. Es müssen vielmehr in den Gleichungen mindestens Glieder mit dem Quadrat der Geschwindigkeit berücksichtigt werden.

Die auf Grund dieser Feststellung entwickelten Gleichungen für den Selbstdiffusionskoeffizienten (als Funktion des *Molgewichts* M_j),

$$ {}_P^T D_{jj} = \frac{A_0\left(1+\sqrt{2M_j}\right)}{P\,V_j^{\frac{3}{2}}\,M_j}\left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad \mathrm{cm^2/sec} \tag{1a}$$

sowie für die Diffusion einer Gasart j in die Gasart k

$$ {}_P^T D_{jk} = \frac{4A_0\left(1+\sqrt{M_j+M_k}\right)}{P\left(V_j^{\frac{1}{3}}+V_k^{\frac{1}{3}}\right)^2 M_j^{\frac{1}{2}} M_k^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad \mathrm{cm^2/sec} \tag{2a}$$

ermöglichen es, die Koeffizienten in einem sehr großen Temperaturbereich zu berechnen [vgl. Mitt.[1]), [3]), [6]), [7])]. Während P = Druck in Atmosphären die Konzentration betrifft, ist $V^{\frac{1}{3}}$ ein *Maß* für den sog. mittleren kinetischen Stoßabstand, welcher an sich mehr einen *formalen* als einen geometrischen Begriff darstellt. Der Zahlenfaktor A_0 gehört der jeweiligen „Bezugstemperatur" T_0 zu. Durch eingehende Untersuchungen konnte die Zweckmäßigkeit einer *Reihenentwicklung* der mittleren Temperaturexponenten n erwiesen werden. Viele Berechnungen wurden zur Ermittlung von Standardwerten bei 273,1° K durchgeführt, wobei sich A_0 als Mittelwert zu 4,3 ergab. [Bezüglich der Reihenentwicklungen vgl. die Mitt.[4]), [7]), [8]), [11]). Wegen der eventuellen Abweichung von dem Wert 1 im Ausdruck „$\left(1+\sqrt{2M}\right)$" vgl. Mitt. [4]), Fußnote 19.]

Es soll nun kurz auf die theoretische Basis der obigen Gleichungen eingegangen werden. Als eine *allgemeine* Reihenentwicklung für den Selbstdiffusionskoeffizienten als Funktion der *Molgeschwindigkeit* u_j, bei einer Temperatur T, gilt:

$$ {}_P^T D_{jj} = \frac{1}{P\,\pi\,V_j^{\frac{3}{2}}}\left(A'\,u_j + A''\,u_j^2 + A'''\,u_j^3 + \cdots\right) \mathrm{cm^2\,sec^{-1}}. \tag{1b}$$

Nach dem heutigen Stand der Meßgenauigkeit sind, wie erwähnt, zwei Terme der Reihenentwicklung ausreichend. Folgende Umgestaltung erscheint für eine kurze Beweisführung zweckmäßig (unter Außerachtlassung höherer Potenzen):

$$ \left.\begin{aligned} {}_P^T D_{jj} &= \frac{1}{P\,V_j^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{A_0\sqrt{2}}{B}\,u_j + \frac{A_0}{B^2}\,u_j^2\right), \\ &\text{wobei } \frac{A\sqrt{2}}{B} = \frac{A'}{\pi} \text{ und } \frac{A}{B^2} = \frac{A''}{\pi}. \end{aligned}\right\} \tag{1c}$$

Setzt man ferner für die mittlere Geschwindigkeit u_j

$$\sqrt{\overline{u_j^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_j}} = \frac{B}{\sqrt{M_j}}, \qquad \overline{u_j^2} = \frac{B^2}{M_j}$$

ein, mit $B = \sqrt{3RT}$, so ergibt sich

$$ \left.\begin{aligned} {}_P^T D_{jj} &= \frac{1}{P\,V_j^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{A_0\sqrt{2}\,B}{B\sqrt{M_j}} + \frac{A_0 B^2}{B^2 M_j}\right) \\ &= \frac{1}{P\,V_j^{\frac{3}{2}}}\left(\frac{A_0\sqrt{2}}{\sqrt{M_j}} + \frac{A_0}{M_j}\right) = \frac{A_0\left(1+\sqrt{2M_j}\right)}{P\,V_j^{\frac{3}{2}}\,M} \end{aligned}\right\} \tag{1d}$$

und somit die anfangs gegebene einfache Gl. (1a).

B kann als die mittlere Geschwindigkeit eines Teilchens mit dem Atomgewicht $M_j = 1$ oder 1/16 des Sauerstoffes definiert werden. Bei $R = 8{,}314\,36 \cdot 10^7$ erg grad^{-1} Mol^{-1} folgt $B = \sqrt{3RT} = 1{,}579\sqrt{T}\,10^4$. Für die Standardtemperatur 273,1° K ist demnach $B = 2{,}61 \cdot 10^5$.

Die vorliegende Mitteilung soll hauptsächlich als Hinweis dienen, daß die bereits 1950 aufgestellten Gln. (1a) und (2a) nicht als schlechthin rein empirische zu betrachten sind, sondern durch die theoretische Auffassung untermauert sind, daß die höheren Exponenten der Molekelgeschwindigkeit bereits merklichen Einfluß auf den Zahlenwert der Koeffizienten D_{jj} und D_{jk} ausüben können. Dieses ist insbesondere bei den niedersten Molekulargewichten der Fall. Die Zweckmäßigkeit dieser Gleichungen konnte an Hand eines großen experimentellen Materials erwiesen werden.

Es sei hinzugefügt, daß die Gleichung betreffend den Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten bei konstantem Druck λ_P

$$\lambda_P = D_{jj}\,\psi\,c'_P \tag{3a}$$

erlaubt [Näheres Mitt. [5]), [6]), [10])], ausgehend aus den Wärmeleitfähigkeitsmessungen die Selbstdiffusionskoeffizienten zu berechnen. Insbesondere hat die Hinzuziehung des Viskositätsphänomens, welches am genauesten durch Messungen erfaßt werden kann, zur Stützung obiger Befunde beigetragen. Bestehen doch im Gültigkeitsbereich idealer Gasgesetze zwischen den Koeffizienten der Selbstdiffusion und der Viskosität reiner Gase bekannte Beziehungen, aus welchen sich ohne weiteres ergibt:

$$\eta_j = \frac{191{,}8\left(1+\sqrt{2M_j}\right)}{V^{\frac{2}{3}}}\,\tilde{\xi}\cdot 10^{-6}\ \mathrm{Poise} \quad (\text{für } 273{,}1^\circ\ \mathrm{K}), \tag{4a}$$

wobei $\tilde{\xi}$ die sog. Viskositäts-*Ausgleichszahl* ist, welche zu der diesbezüglichen Ausgleichszahl ψ der Wärmeleitfähigkeit ihrerseits in einfacher Beziehung steht.

Gerade die letzte, nur etwas modifizierte Gl. (4a), hat sich als die einfachste und dabei sehr genaue Gleichung zur Berechnung der Viskositäten η_{gem} von Gemischen bewährt:

$$\eta_{\mathrm{gem}} = \frac{191{,}8\left(1+\sqrt{2\overline{M}}\right)}{\overline{V}^{\frac{2}{3}}}\,\overline{\tilde{\xi}}\,10^{-6}\ \mathrm{Poise} \quad (\text{für } 273{,}1^\circ\ \mathrm{K}). \tag{4b}$$

Dabei ist das mittlere Molgewicht $\overline{M} = c_j M_j + c_k M_k + c_l M_l + \cdots$ mit $c_j + c_k + c_l + \cdots = 1$ als Molkonzentrationen der entsprechenden Gaskomponenten. $\overline{V}^{\frac{2}{3}}$ und $\overline{\tilde{\xi}}$ sind ähnliche Mittelwerte des sog. mittleren kinetischen Stoßquerschnitts bzw. der Ausgleichszahl [vgl. Mitt [4]) und [10])].

Wegen der *Additivität* der reziproken Diffusionskoeffizienten und der entsprechenden Gleichung mit Molgeschwindigkeiten u_j s. Mitt. [3]), Fußnote 3. In Analogie zu der Gl. (1c) kann auch der Koeffizient der Diffusion einer Molart j in die Molart k als Funktion ihrer Geschwindigkeiten u_j und u_k dargestellt werden:

$${}^T D_{jk} = \frac{4A}{P\left(V_j^{\frac{1}{3}}+V_k^{\frac{1}{3}}\right)^2}\left(\frac{\sqrt{\overline{u_j^2}+\overline{u_k^2}}}{B} + \frac{u_j u_k}{B^2}\right). \tag{2b}$$

Es sei noch kurz erwähnt, daß auf Grund der Gln. (2a) und (2b) sich auch die Diffusion von *Elektronen* in Gasen berechnen läßt.

Paris LEONID ANDRUSSOW

Eingegangen am 9. September 1957

*) 13. Mitteilung: Berücksichtigung höherer Potenzen der Molgeschwindigkeiten.

) Auf folgende *Mitteilungen* wird hier Bezug genommen: [1]) und [5]) Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **54, 555 (1950); **56**, 54 (1952). [3]) und [4]) Z. physik. Chem. **199**, 314, 333 (1952). [6]), [8]) und [11]) Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 624 (1952); **57**, 124 (1953); **60**, 412 (1956). [7]) und [10]) J. Chim. physique Physicochim. biol. **49**, 599 (1952); **52**, 295 (1955).

Ionenaustauscher-Verfahren zur Messung kleiner β-Aktivitäten von Regen

Die im Niederschlag vorkommenden β-Aktivitäten in der Größenordnung von 10^{-7} µC/ml sind einer Messung nur zugänglich nach starker Anreicherung der aktiven Substanz. Üblicherweise geschieht dies durch Eindampfen des angesäuerten Wassers zur Trockene. Der Rückstand wird unter einem Fensterzählrohr hinsichtlich β-Aktivität gemessen. Die unter Umständen notwendige Eindampfung von mehreren Litern Wasser je Präparat ist ziemlich umständlich und zeitraubend. Da die aktiven Substanzen in der Luft als feste Stoffe — oft über 50% im Ruß adsorbiert — und vorwiegend als Kationen im Regenwasser vorkommen, bietet sich unter Verwendung von saurem Ionenaustauscher das folgende einfache Anreicherungsverfahren.

Austauscherharz (mittlere Korngröße 20 bis 30 μ) wird in einem Büchner-Trichter (Fig. 1) auf ein Papierfilter von 27 mm ⌀ in einer Belegung von 50 bis 80 mg/cm² aus wäßriger Aufschwemmung sedimentiert. Durch diese sedimentierte Schicht hindurch wird auf der Saugflasche das zu messende Wasser mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 6 bis 15 ml/cm² · min filtriert. Die festen Stoffe (Ruß) verbleiben vollständig, von den gelösten Kationen mindestens 90% in der Austauscherschicht. Nach einem Durchlauf durch eine zweite Austauscherschicht befindet sich praktisch die gesamte Kationen-Aktivität in den beiden Austauscherschichten. Die Kontrolle durch diese zweite Fraktion ist ratsam, da der Wirkungsgrad des Austauschers (% adsorbierte aktive Kationen) für Regen verschiedener Herkunft verschieden sein kann und in seltenen Ausnahmefällen in der Praxis unter 80% gefunden wurde. Dieser Extremfall kann bei hohem Ballast an inaktiven Kationen, also bei hohem Salzgehalt des Regenwassers eintreten.

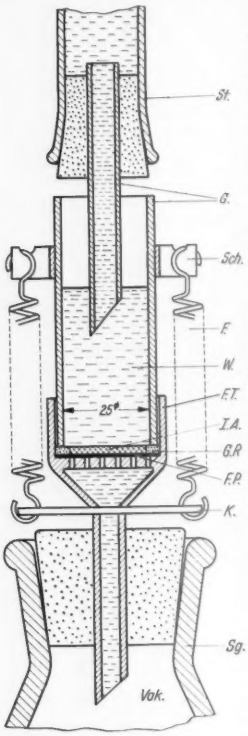


Fig. 1. Schnitt durch die Apparatur. *St* Stehkolben (1 Liter). *G* Glas. *Sch* Schelle für drei Federn (*F*). *W* Wasser. *F.T.* Filtertrichter. *I.A.* Ionenaustauscher. *G.R.* Gummiring. *F.P.* Filtrierpapier. *K* Kreisscheibe. *Sg* Saugflasche (2 Liter). *Vak* Vakuum

Durch die geringe Korngröße des Austauscherharzes von 20 bis 30 μ wird die notwendige hohe Adsorptionsgeschwindigkeit erreicht. Käuflicher Austauscher*) üblicher Korngröße von einigen zehntel Millimetern wird in luftgetrocknetem Zustand in der Kugelmühle gemahlen, durch ein 70 μ-Sieb gesiebt, mit Wasser aufgeschlämmt und die überstehende Suspension nach dem Absetzen abgegossen, um Teilchen unter 10 μ, welche das Filter schnell verstopfen würden, weitgehend auszuscheiden. Vor dem Filterprozeß wird der Austauscher in wenig Wasser gequollen, um seine Adsorptionsfähigkeit auf den Höchstwert zu bringen.

Die belegte Schicht weist eine mit wachsender Tiefe unter der Oberfläche steil abfallende Aktivitätsdichte auf, wenn sie nicht lange feucht gelassen (Ionendiffusion!) und die optimale Filtriergeschwindigkeit von 6 bis 15 ml/min · cm² eingehalten wird, unter den angegebenen Bedingungen 1 Liter in 15 bis 30 min.

Von den Präparaten kann auf verschiedene Weise die β-Aktivität unter dem Fensterzählrohr gemessen werden: 1. direkt nach Entnahme der Schicht auf der Filtrierpapierunterlage, 2. nach Durchmischen im Probeschälchen, 3. nach Veraschung, 4. nach Eluieren der aktiven Substanz in konzentrierter Lösung.

1. Die Direktmessung an der Oberflächenschicht dürfte nur kleine Fehler der Selbstabsorption und Rückstreuung an der Unterlage aufweisen, erfordert aber streng genommen einen flächenhaften Eichstrahler auf Nichtmetallunterlage.

2. Die Eichung für das durchmischte Präparat, dessen Zählrate aber infolge Selbstabsorption je nach Härte der β-Strahlung um 40% gegenüber Fall 1 verringert sein kann, erfolgt mit einem Eichpräparat gleicher Ausdehnung und Massenbelegung, z. B. KCl oder im Idealfall einem Mischpräparat mit in bezug auf die Probe möglichst gleichem β-Spektrum.

3. Durch Veraschung (anfangs bei 300° C, dann 450° C) kann die Festsubstanz auf unter $^1/_4$ verringert werden bei Verlusten von wenigen %. Ohne Mühe kommt man bei Verarbeitung nur einer Fraktion von 3 Liter Wasser auf 30 mg/Liter Wasser herunter.

4. Die Eluierung der Aktivität aus dem Austauscher mit Säure ist bisher noch nicht quantitativ gelungen.

Das Anreicherungsverfahren mit Ionenaustauscher ist überall dort empfehlenswert, wo mit kleinstem Aufwand in kürzester Zeit routinemäßig aus großen Wassermengen mit wenig Salzgehalt hochangereicherte Präparate gewonnen werden sollen. Aus 1 Liter Regenwasser kann in 20 min ein gutes Präparat hergestellt werden. Die Präparate haben den eichtechnischen Vorteil, daß sie — vorausgesetzt, daß nicht etwa übermäßige Rußmengen im Regen enthalten sind — eine festgelegte Massenbelegung aufweisen, für welche zur weitgehenden Ausschaltung von Fehlern durch Selbstabsorption und Rückstreuung äquivalente Eichpräparate bereitgehalten werden können.

Die mit Austauscher gemessenen Kationen-Aktivitäten liegen meistens wenige % über den nach Eindampfen gemessenen Aktivitäten. Nur in Fällen hoher Anionen-Aktivitätsanteile liegen die Austauscherwerte unter den Eindampfwerten. Die Anionen-Aktivität kann gesondert im Anschluß an obiges Verfahren mit basischem Austauscher**) ausgezogen werden. Es ist noch nicht voll gesichert, ob gelegentlich gemessene hohe Anionenanteile von 40% vorwiegend jungen Spaltprodukten (^{131}J) zuzuordnen sind.

Hannover, Institut für Angewandte Physik der Technischen Hochschule

A. Hinzpeter

Eingegangen am 27. September 1957

*) Z. B. Lewatit S 100 (Bayer); Permutit RS (Permutit AG., Berlin-Schmargendorf); Ionenaustauscher I (Merck).
**) Z. B. Lewatit MN.

Magnetic Moments and the Structure of Some Copper Chelates

We have reported[1]) that the so-called tricoordinated copper complexes show a magnetic moment considerably smaller than the theoretical value predicted from the presence of one odd electron. A possible explanation for the subnormal moments was afforded by the formation of binuclear complexes, a presumption based on the results of X-ray crystal analysis and paramagnetic resonance absorption of related copper compounds.

Further studies were made on the magnetic susceptibilities of the following copper complexes: (a) 2-hydroxynaphthaldehyde-(1)-[2-hydroxyanil] Cu(II), (b) 5-nitrosalicylalanthranilic acid Cu(II), (c) 5-bromosalicylalanthranilic acid Cu(II), (d) 2-hydroxyformazylbenzene Cu(II)[2]), and (e) 2-carboxyformazylbenzene Cu(II)[2]).

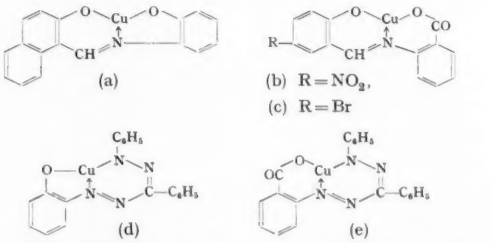


Table 1 shows the magnetic moments, μ, in Bohr magnetons per one atom of copper calculated from the gram susceptibilities, χ, measured at 25° C and the diamagnetic contributions of the chelated groups.

Table 1

Chelates	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
$\chi \cdot 10^6$	2·01	3·81	3·40	1·83	2·94
μ (B. M.) . . .	1·39	1·87	1·87	1·44	1·81

It will be seen that some of the tricoordinated copper complexes show subnormal magnetic moments while others have normal moments a little greater than the theoretical value of 1·73 B. M., the excess being attributable to orbital contributions.

The general characteristic of the tricoordinated copper complexes showing a normal magnetic moment seems to be the presence of a six-membered chelate ring having only one double bond, whereas in those complexes showing subnormal moments, the copper atom is involved in rings each of which is either a five-membered ring or a six-membered one having

two double bonds. Unlike a five-membered ring and a six-membered ring having two double bonds, both of which are planar, a six-membered ring having only one double bond has a three-dimensional structure[3]). Since from steric reasons, the approach of two copper atoms to such a small distance as to cause an appreciable exchange effect is hindered by the presence of a three-dimensional ring, the formation of dimers will not take place, resulting in the normal magnetic moment for this type of tricoordinated complexes.

Chemical Department, Nagoya University, Chikusa, Nagoya, and Chemical Laboratory, Faculty of Liberal Arts, Saga University, Saga, Japan

MICHIHIKO KISHITA, YONEICHIRO MUTO and MASAJI KUBO

Eingegangen am 22. Oktober 1957

[1]) KISHITA, M., Y. MUTO and M. KUBO: Naturwiss. **44**, 372 (1957). — [2]) WIZINGER, R., and V. BULO: Helv. chim. Acta **32**, 901 (1949). — [3]) SAKASHITA, K.: J. Chem. Soc. Japan **74**, 315 (1953).

Bruchfiguren an Sinterchrom

In pulvermetallurgisch hergestellten Chrom-Stäben, die mehrere Stunden bei 1350° C in einer Wasserstoffatmosphäre gesintert worden waren, lagen an der Grenze der ehemals getrennten Chrom-Pulverteilchen Chrom-Chromoxyd-Mischkri-

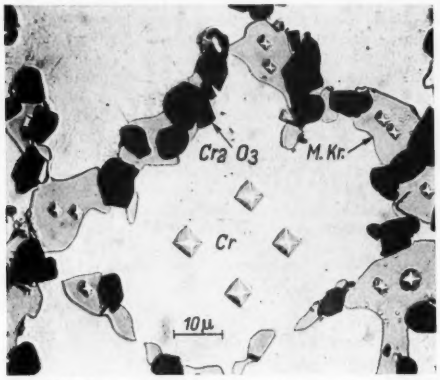


Fig. 1. Schliffbild von Sinterchrom. 200 sec in Ferrizyanidlösung geätzt. Mikrohärte: H_m (Chrom) = 428 kg · mm^{-2}, H_m (Mischkristall) = 2900 kg · mm^{-2}, (Last = 6 g)

stalle und restliche Chromoxydteilchen (Cr_2O_3) vor[1]) (Fig. 1). Elektronenmikroskopische Bruchgefügeuntersuchungen zeigen, daß der Chrom-Chromoxyd-Mischkristall offenbar besonders geeignet ist, sog. Wallnersche Linien festzuhalten (Fig. 2).

Fig. 2. Bruchgefügebild von Sinterchrom

Während das von definierten geometrischen Gebilden gestaltete Bruchbild für den Mischkristall typisch ist, deutet das Chromkorn stellenweise strahligen Bruch an [(1) und (2) in Fig. 2]. Durch die aus Anhäufungen mehrerer Körner bestehenden Oxydinseln bewegt sich die Bruchfront wohl so, daß sie den Weg des geringsten Widerstandes zwischen ihnen wählt. Seltener wird ein Korn von der Bruchfront, eine Kristallfigur hinterlassend, transkristallin getrennt (3), (4), nämlich dann, wenn es sich als Hindernis nicht umgehen läßt.

Im linken oberen Bildviertel sind deutlich drei teilweise überlagerte und etwa parallel zur Bilddiagonale oszillierende Spaltsysteme voneinander zu trennen, woran sich unterhalb des Oxydkornes[4]) eine kleinere Störung anschließt. Die „Wellenlänge" der Spaltstufen scheint in Richtung auf die Bildmitte zu wachsen, wobei die Stufenhöhe gleichzeitig abnimmt. Der mittlere Stufenabstand d_s der hervorstechenden Wellenzüge gegenläufiger Krümmung (5—5; 6—6) beträgt etwa 80 und 140 mμ.

Die Aufnahme wird jedoch von einer Schar unvollständig ausgebildeter Einheitshyperbeln beherrscht, die im einzelnen in feinere Kristallstufen auflösbar sind. Man gewinnt den Eindruck, als ob die Anwesenheit der Oxydkörner im Mischkristall Spannungen verursacht hatte, die ihrerseits zur Struktur des Bruchbildes beitrugen und bewirkten, daß die Hyperbelschar unvollständig blieb und im II. Quadranten sichtbar gestört ist.

In Fig. 3, die zwei benachbart liegende Mischkristalle sowie Inseln eingelagerten Chromoxydes wiedergibt, haben sich

Fig. 3. Bruchgefügebild von Sinterchrom

Systeme konzentrischer Ellipsen, zum Teil verhältnismäßig unbeeinträchtigt, ausgebildet. Auch Korngrenzen können Anlaß zu Störungen geben (3), (4).

Die Symmetrie der linken Bruchfigur läßt vermuten, daß der Bruchfortschritt über dem abgebildeten Kristalliten benachbarte Hindernisse so geleitet wurde, daß er sich auf die gebrochene Fläche als Zugspannung auswirkte [vgl. [2])]. Das dreizählige, abgestufte Gebilde unterhalb der Bildmitte kann aus Wachstumsvorgängen entstanden gedacht werden.

Drei Faktoren dürften für die Struktur eines Bruchbildes bestimmend sein: 1. Die Spannungsverteilung im Material. — 2. Die Art, in der das Korn an der Bruchstelle beansprucht wird (Zug bzw. Druck, Scherung bzw. Torsion oder zusammengesetzte Beanspruchungen). — 3. Gittertyp und kristallographische Orientierung des Kornes relativ zur getrennten Bruchfläche.

An den Ellipsen werden die Distanzen d_s der Spaltstufen längs der eingezeichneten Schnittlinien (1—1; 2—2) im Mittel zu etwa 70 und 110 mμ gefunden.

Im Sinne von A. SMEKAL kann versucht werden, die Frequenz der sekundären Bruchwellen größenordnungsmäßig abzuschätzen. Ist die Wellenlänge klein gegen die Stababmessungen, dann gilt für die Schallgeschwindigkeit [vgl. [3]), S. 560]:

$$v = \sqrt{\frac{E}{\varrho}} \cdot f(\sigma) = \nu \cdot \Lambda = \nu \cdot 2 d_s .$$

Werte für E-Modul E, Dichte ϱ und Poissonsche Konstante σ des Mischkristalles liegen nicht vor. Sie dürften erst dann meßbar sein, wenn es gelänge, den reinen Mischkristall zu erzeugen. Für den Querkontraktionskoeffizienten wurde angenommen, daß er sich zwischen dem der Gläser (1/4) und dem der metallischen Elemente (1/3) bewegt, also $\sigma_{M.\,Kr.} \approx 0{,}29$, während die Dichte als Mittel zwischen den Dichten von Chrom (6,92 g · cm^{-3}) und Chromoxyd (5,21 g · cm^{-3}) zu $\varrho_{M.\,Kr.} \approx 6$ g · cm^{-3} veranschlagt wurde. Der E-Modul wurde über den Vergleich der Mikrohärte des Mischkristalles mit der ähnlicher Substanzen zu $E_{M.\,Kr.} \approx 2{,}5 \cdot 10^6$ kp · cm^{-2} geschätzt.

Danach wird $f(\sigma) = 0{,}62$ für Transversalwellen und $f(\sigma) = 1{,}14$ für Longitudinalwellen, so daß sich die Schallgeschwindigkeiten im Mischkristall zu $v \approx 4 \cdot 10^5\,\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$ bzw. $7 \cdot 10^5\,\mathrm{cm \cdot sec^{-1}}$ und die Frequenzen zu $\nu \approx 2 \cdot 10^{10}$ Hz bzw. $3{,}5 \cdot 10^{10}$ Hz errechnen, wobei die Wellenlänge gleich der doppelten Stufendistanz d_s gesetzt wurde, die ja im Mittel 100 mμ beträgt. Die Größenordnung der Ultraschallfrequenz entspricht mit 10^{10} Hz der, die A. SMEKAL [zit. nach [3]] für derartige Vorgänge angibt.

Dresden, Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule (Prof. Dr.-Ing. F. EISENKOLB) WERNER SCHATT

Dresden, Institut für metallische Spezialwerkstoffe (Prof. Dr.-Ing. F. EISENKOLB) DIETRICH SCHULZE

Eingegangen am 20. September 1957

[1]) SCHATT, W.: Silikattechnik 6, 268 (1957). — [2]) REXER, E.: Glastechn. Ber. 17, 207 (1939). — [3]) BERGMANN, L.: Der Ultraschall, 6. Aufl., S. 565ff. Stuttgart: S. Hirzel 1954.

The Process of Formation of Heavy Cake in Hydrothermal Synthesis of Quartz Crystals

When quartz is synthesized hydrothermally by the temperature gradient method, a heavy cake of solid material is usually formed at the bottom of the autoclave. In the system $H_2O-Na_2O-SiO_2$ at high temperatures and pressures, there are two phases, one gas and one liquid, in equilibrium with quartz. It is believed that heavy cake is the solidified liquid layer.

From the chemical analyses of heavy cakes, the process of the formation of liquid layer was investigated. The results are shown in table 1. As will be seen in this table, the ratio

Table 1. *Analysis of heavy cakes*

Alkaline growing solution: 5% Na_2CO_3 solution, 72% fill. Autoclave: 3·5 cm in inside diameter and 50 cm long. Operating temperature: 340° C (top) and 370° C (bottom). Time required to raise operating temperature: 6 hours.

Duration of run	Heavy cake			Calculated SiO_2 in gas phase
	Amount	Composition, %		
days	g	Na_2O	SiO_2	g
0	4·5	7·7	25·8	7·8
0·5	9·6	12·2	38·1	7·4
1	9·1	13·9	45·2	4·7
5	11·8	13·1	42·0	4·1
10	13·2	13·5	44·5	4·1

of SiO_2 to Na_2O is constant, the amounts of heavy cake increase with the time, and the quantities of SiO_2 contained in the gas phase are great at the early stage. Moreover, the autoclave being cooled rapidly at the initial of synthesis of quartz crystals, many drops of heavy cake were deposited on seeds, nutrient quartz and the wall of the autoclave.

Thus, the process of the formation of liquid layer in an autoclave, may be as follows. When the autoclave reaches high temperature and pressure, the system in the vessel is nearly held in equilibrium and the liquid phase corresponding to

Table 2. *Calculated compositions of the gas phase and percentage of Na_2O and SiO_2 to total in heavy cake*

Degree of filling	Composition of gas phase, %		Heavy cake/Total, %	
%	Na_2O	SiO_2	Na_2O	SiO_2
72	2·35	1·31	19·5	58·7
62	1·69	1·03	43·7	78·4

the conditions is suspended as fine particles, which, as time goes on, precipitate as a liquid layer at the bottom of the autoclave. The precipitation of particles is nearly completed in 12 hours, and it goes on, but little. In case of 62% filling, the same process was carried out, but the ratio of SiO_2 to Na_2O was slightly smaller, and the amount of heavy cake was greater than in 72% filling. The calculated compositions of gas phase and the distribution of SiO_2 and Na_2O between liquid and gas phases are shown in table 2. Analytical values of Na_2O in gas phase agreed exactly with the calculated ones. The fact that a large quantity of Na_2O and SiO_2 is consumed to form heavy cake is noteworthy.

The more detailed report will be published elsewhere.

Yamanashi University, Kofu, Japan SADAO TAKI

Eingegangen am 21. Oktober 1957

Reine synthetische Braunsteine [1])

Das Studium der verschiedenen Braunsteinarten wird dadurch erschwert, daß Umwandlungen der einen Art in die andere schon durch geringe Mengen an Fremdionen zustande kommen. So genügen schon beispielsweise 0,5% Kalium, um δ-MnO_2 oder γ-MnO_2 in α-MnO_2 zu überführen. Viele Literaturangaben sind unsicher, weil die Fremdionen, insbesondere die Kationen nicht gebührend berücksichtigt wurden.

Setzt man Mn_2O_7, das man in sehr reiner Form aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhält [2]), mit doppelt dest. Wasser (Quarzapparatur) zu $HMnO_4$ um, so zersetzt sich dieses beim Eindampfen in einer Quarzschale und anschließendem fünftägigem Trocknen auf 60° C zu einem reinen erdbraunen Produkt der Zusammensetzung $MnO_{1,93}$ (15% H_2O). Eine halbquantitative Spektralanalyse ergab: Mg<0,001%, Fe ~0,001%, Si —, Al —. Nach Ultrarotmessungen ist ein Teil des Wassers in Form von OH-Gruppen im Gitter vorhanden. Aus den Pulveraufnahmen sind folgende *d*-Werte zu ermitteln (Intensität/Å): 8/7,2, 2/3,6—3,7, 7/2,42, 2/2,12, 2/1,62, 6/1,39—1,40. Mit Ausnahme von $d = 1{,}62$ entsprechen diese Werte den für δ-MnO_2 in der Literatur angegebenen [3]). Dieses δ-MnO_2 [4]) geht beim Erhitzen auf 100° C in γ-MnO_2 über, das nach den Röntgeninterferenzen folgende *d*-Werte aufweist: 9/4,03, 3/2,52, 7/2,41, 1/2,33, 1/2,17, 8/2,11, 1/1,88, 1/1,70, 1/1,66, 10/1,62, 1/1,53, 3/1,46, 2/1,42. Beim Vergleich mit den *d*-Werten von Ramsdellit [5]) zeigt sich eindeutig, daß γ-MnO_2 von Ramsdellit verschieden ist. γ-MnO_2 kann demnach nicht schlecht kristallisierter Ramsdellit sein, wie bisweilen im Schrifttum behauptet wird [6]). Bei 350° wandelt sich das reine γ-MnO_2 in β-MnO_2 (Pyrolusit) um.

Außer β-MnO_2 (Pyrolusit), das durch thermische Zersetzung von $Mn(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ rein gewonnen werden kann, lassen sich nun auch, auf Grund unserer Untersuchungen, γ-MnO_2, δ-MnO_2 und ε-MnO_2 [7]) rein darstellen. Die von FEITKNECHT und MARTI [8]) geäußerte Ansicht, der von der Idealzusammensetzung $MnO_{2,00}$ abweichende Sauerstoffgehalt könne durch Ersatz von Sauerstoff- durch OH-Ionen verursacht sein, erhält durch unsere Ultrarotmessungen eine wesentliche Stütze.

Eine ausführliche Arbeit, die sich mit der Darstellung und den Eigenschaften der verschiedenen synthetischen Braunsteine befaßt, erscheint in der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.

Göttingen, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität O. GLEMSER und H. MEISIEK

Eingegangen am 23. Oktober 1957

[1]) IV. Mitteilung über Manganoxyde, III. Mitteilung: GLEMSER, O., u. H. MEISIEK, Angew. Chem. 69, 534 (1957). — [2]) Frei von K^+- und SO_4^{2-}-Ionen. Vgl. GLEMSER, O., u. H. SCHRÖDER: Z. anorg. allg. Chem. 271, 293 (1953). — [3]) COLE, W. F., A. D. WADSLEY u. A. WALKLEY: Trans. Elektrochem. Soc. 92, 133 (1947). — [4]) Wir benützen hier die übliche Nomenklatur. — [5]) Frau A. M. BYSTRÖM, Stockholm, danken wir bestens für die Überlassung einer Probe des Minerals Ramsdellit. — [6]) Vgl. DELANO, PH. H.: Ind. Eng. Chem. 42, 523 (1950). — [7]) GLEMSER, O., u. H. MEISIEK: Angew. Chem. 69, 534 (1957). — [8]) FEITKNECHT, W., u. W. MARTI: Helv. chim. Acta 28, 129 (1945).

Anwendung der Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen auf die Untersuchung chemischer Reaktionen

I. Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff

Die Festkörperspektroskopie dünner Filme organischer Verbindungen [1]) ermöglicht es, chemische Reaktionen spektralphotometrisch zu verfolgen. Mit einer an anderer Stelle beschriebenen Küvette [1]) gelingt es, die zu untersuchenden Filme auf tiefe Temperaturen abzukühlen und so chemische Reaktionen einzufrieren. Hier soll zunächst über einige Ergebnisse der Reaktion von Anthracen mit Sauerstoff berichtet werden.

Versuche, auf einen im Hochvakuum aufsublimierten Anthracenfilm Sauerstoff einwirken zu lassen, ergaben keine Veränderung des Festkörperspektrums. Auch bei Anregung dieses Filmes mit dem Licht einer Quecksilberlampe unter

Verwendung des Filters UG 1 änderte sich das Spektrum nicht, was zu erwarten gewesen wäre, wenn sich bei der Anregung das Anthracenphotooxyd gebildet hätte.

Da im Festkörper daher die Ausbildung des Photooxyds behindert ist, änderten wir die Durchführung der Versuche derart ab, daß die eigentliche Reaktion in der Gasphase stattfindet. Zu diesem Zwecke wird vor dem Abschmelzen der Küvette von der Hochvakuumapparatur ein bestimmter Sauerstoffdruck zwischen 10^{-2} und 10^{-4} Torr eingestellt, und anschließend wird bei gleichzeitiger Anregung, wie oben beschrieben, das Anthracen auf die tiefgekühlte Quarzplatte sublimiert. Bei diesen Versuchen zeigte sich im Festkörperspektrum eine starke Intensitätserniedrigung der *p*-Banden. Diese ist um so größer, je niedriger die Temperatur der Quarzplatte ist. Die Ausbildung des Anthracenphotooxyds war auch

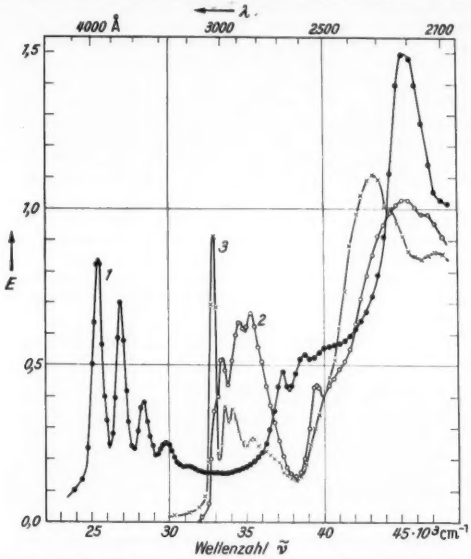


Fig. 1. Festkörperspektren von Anthracen und seinen Sauerstoffreaktionsprodukten bei Gegenwart von Wasser. $T = -180°$ C. *1* Festkörperspektrum des reinen Anthracenfilmes; *2* Festkörperspektrum nach der Photoreaktion; *3* Festkörperspektrum nach der Dunkelreaktion bzw. der Umlagerung

in diesem Fall nicht zu beobachten. Die starke, temperaturabhängige Erniedrigung der *p*-Banden läßt sich durch die Annahme einer lockeren Anlagerungsverbindung des Sauerstoffs an Anthracen deuten.

Da auch auf diesem Wege das Photooxyd nicht zu erhalten war, setzten wir in den folgenden Versuchen dem Sauerstoff Wasserdampf zu. In einer derartigen Atmosphäre — Sauerstoff bei etwa 10^{-3} und H_2O bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr — und bei gleichzeitiger UV-Anregung sublimiert das Anthracen ohne Erwärmen auf die tiefgekühlte Quarzplatte. Das Festkörperspektrum des Reaktionsproduktes 2 zeigt keinerlei Ähnlichkeit mit dem Festkörperspektrum des reinen Anthracenfilmes 1, wie in Fig. 1 zu erkennen ist. Die genaue Verfolgung dieser Reaktion ergab zwei weitere Effekte:

1. Das nach der Reaktion bei $-180°$ C gemessene Festkörperspektrum 2 lagert sich bei geringer Erwärmung auf $-160°$ C in ein Festkörperspektrum 3 um.

2. Dieses Spektrum 3 erhält man auch bei der Durchführung dieser Versuche ohne UV-Anregung, also als das Spektrum des Reaktionsproduktes einer Dunkelreaktion.

Das Spektrum 2 der Photoreaktion zeigt nun auch Ähnlichkeit mit dem von DUFRAISSE gemessenen Lösungsspektrum des Anthracenphotooxyds[2]), indem durch die Aufhebung der Mesomerie im mittleren Ring die Lichtabsorption um etwa 8000 cm^{-1} hypsochrom verschoben ist. Bei der Umlagerung des Spektrums 2 tritt ein sehr starker Intensitätswechsel ein, wie ein Vergleich des Spektrums 2 mit 3 in der Figur erkennen läßt. Auf Grund dieses Intensitätswechsels kann man den Übergang von Spektrum 2 in 3 auf die Umlagerung einer instabilen sterischen Anordnung in eine stabile zurückführen, da Spektrum 3 im Gegensatz zu 2 nach dem Franck-Condon-Prinzip normales Verhalten in der Intensität seiner Banden zwischen 33000 und 38000 cm^{-1} zeigt. Eine derartige sterische Umlagerung kann leicht erfolgen, wenn man für Spektrum 2 eine ebene Anordnung annimmt, die bei Temperaturerhöhung um die endozyklische Sauerstoffbrücke aus der Ebene herausklappt. Für den Fall, daß dieser Umlagerungsvorgang zutrifft, ist jedoch die Tatsache erstaunlich, daß die Endstufe auch direkt als Dunkelreaktion erreicht werden kann.

Bevor jedoch keine weiteren Messungen hierüber vorliegen, ist es verfrüht, endgültige Aussagen zu machen. Nach Abschluß exakter kinetischer Untersuchungen werden die Ergebnisse ausführlich mitgeteilt, wobei auch auf Einzelheiten der Meßmethode noch eingegangen wird.

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule, Hannover

H.-H. PERKAMPUS

Eingegangen am 23. September 1957

[1]) PERKAMPUS, H.-H.: Z. physik. Chem., N. F. (im Druck). — [2]) DUFRAISSE, CH., u. I. GILLET: C. R. Acad. Sci. Paris **212**, 906 (1947).

Eine neue Methode zur papierchromatographischen Trennung von Barium, Strontium, Calcium und Magnesium

Die chromatographischen Methoden zur Trennung der Erdalkalimetalle auf Filtrierpapier sind zahlreich, können aber in drei große Gruppen eingeteilt werden: zur ersten Gruppe gehören die Methoden, welche die Trennung der Salze mit Hilfe anorganischer Anionen bewirken; die zweite umfaßt die Methoden, bei welchen man mit verschiedenen Salzen (KCl, NaCl, $NaNO_3$) oder mit o-Oxychinolin imprägniertes Filterpapier benutzt; die dritte Gruppe umfaßt die Trennungsmethoden der Erdalkaliionen in Form von Salzen organischer Säuren. F. H. POLLARD u. Mitarb. haben sich mit den Salzen der Ameisensäure beschäftigt, H. ERLENMEYER u. Mitarb. mit den Acetaten und R. J. MAGEE und J. B. HEADRIDGE mit den n-Butyraten.

Als ersten Teil einer größeren Untersuchung über die Verwendung der Salze organischer Säuren in der Papierchromatographie anorganischer Kationen haben wir es uns zum Ziel gesetzt, die besten Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen sich eine Trennung von Ba, Sr, Ca und Mg in Form von Propionaten als möglich erweist. Diese Propionate können leicht durch Ionenaustausch auf Amberlite IRA-400 erhalten werden.

Wir haben Papier Whatman No. 1 verwendet; die Spuren von Calcium werden durch Extraktion mit Salzsäure 1:5 und eine darauf folgende längere Waschung mit destilliertem Wasser entfernt, so wie es F. H. POLLARD angibt. Die Proben (2 bis 10 µl) der M/10-Lösungen von Barium-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumpropionat wurden längs einer Linie mit Abständen von 2 cm aufgetragen in 2,5 cm Abstand vom unteren Rand der Streifen; die Länge der Streifen betrug 32,5 cm. Ohne ein Trocknen abzuwarten, wurden die Streifen sofort in den chromatographischen Tank eingeführt, wo sie mit einem Gemisch abs. Äthylalkohol/Wasser/Propionsäure/Ammoniumhydroxid $D = 0{,}950$ (100:10:5:5) entwickelt wurden. Um das Gleichgewicht zu erreichen, wurde dieses Gemisch 24 Std vor der Entwicklung in den Tank gebracht. Nach 6 bis 7 Std wurde der Papierstreifen aus dem Tank genommen und bei 60° getrocknet, bis der charakteristische Geruch der Propionsäure nicht mehr festzustellen war. Zum Nachweis der Chromatogramme wurde er nacheinander mit einer gesättigten Lösung von Na-rhodisonat (Ba, Sr), Chinalizarin in N/10 NaOH (Mg) und Gallacetophenon (Ca) bestäubt.

Bei 20° C wurden folgende R_f-Werte beobachtet: Ba 0,23; Sr 0,56; Ca 0,82; Mg 0,93.

Sehr gute Trennungen wurden erzielt, wenn man die Form der Papierstreifen nach W. MATTHIAS verwendet. Im Entwicklungsgemisch ist die Anwesenheit des Ions NH_4^+ ausschlaggebend, um die Kometenbildung zu verhindern. Zu diesem Ergebnis kam bereits F. H. POLLARD. Wir vermuten, daß dieses Verhalten der Verhinderung der teilweisen Dissoziation der Erdalkalipropionate zuzuschreiben ist. Wir werden auf diese Erklärung noch in einer späteren Mitteilung näher eingehen.

Institutul de Chimie al Academiei R. P. R., Jassy (Rumänien)

FLORIN MODREANU, S. FIŞEL und A. CARPOV

Eingegangen am 22. Oktober 1957

Photometrische Bestimmung von reduzierenden Stoffen

Durch Modifizierung des Schoorlschen titrimetrischen Verfahrens[1],[2]) gelang es, eine präzise, insbesondere bei bakteriologischen Nährböden gut verwendbare photometrische Zuckerbestimmung auszuarbeiten. Zur Bestimmung wurden die von SCHOORL angegebenen Lösungen A und B benützt. *Lösung A* enthält 69,28 g $CuSO_4$ in 1000 ml Wasser gelöst. *Lösung B* besteht aus 364 g Seignette-Salz und 100 g NaOH, auf 1000 ml mit Wasser ergänzt.

Gang der Bestimmung: In einen 50 ml-Meßkolben werden 1 bis 20 ml einer optimal 70 bis 90 mg Zucker enthaltenden Lösung gegeben und mit je 10 ml des Schoorlschen A- und B-Reagenz versetzt. Nun wird der Meßkolben bis zur Ausscheidung des reduzierten Cu_2O im kochenden Wasserbad gehalten, dann mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach kurzer Zeit hat sich der Niederschlag wieder am Boden des Meßkolbens gesammelt. Nachdem auf Zimmertemperatur erkaltet ist, werden je 2 ml der Lösung in Küvetten von entsprechender Schichtdicke gegeben; im Pulfrich-Photometer wird unter Verwendung eines S 35-Filters die Extinktion abgelesen.

Mit Hilfe der Kalibrationskurve kann der Zuckergehalt des Nährbodens schnell berechnet werden. Als Kontrolle dienten stets Proben des Zucker nicht enthaltenden, sonst aber gleich zusammengesetzten Nährbodens, die natürlich ebenfalls mit den Schoorlschen Reagenzien zur Reaktion gebracht worden waren.

Organisch-Chemisches und Biochemisches Institut der Universität, Szeged, Ungarn B. MATKOVICS und E. KOVÁCS

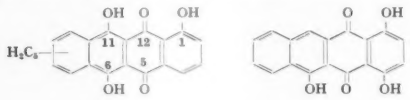
Eingegangen am 30. Juli 1957

[1]) SCHOORL, N.: Chem. Weekbl. **26**, 130 (1929). — [2]) ERDEY, L.: Bevezetés a kémiai analysisbe, Bd. II, S. 232. (Einführung in die chemische Analyse I, II.) Budapest: Egyetemi Nyomda 1952.

Zur Kenntnis des β-Rhodomycinons

Für β-Rhodomycinon wurde vor einiger Zeit eine Strukturformel vorgeschlagen[1]), der die Bruttoformel $C_{18}H_{16}O_7$ zugrunde lag. Weitere Untersuchungen, von denen wir hier einige Ergebnisse mitteilen, haben gezeigt, daß die C_{18}-Formel zu klein ist.

β-Rhodomycinon gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure-Phenol in guter Ausbeute eine rote, kristallisierte, im Hochvakuum sublimierbare, im folgenden als β-Rhodomycinon-HJ-Produkt bezeichnete Verbindung vom Schmp. 207 bis 208° (Kofler-Block, korrig.), die sich durch das rote Hydrochinon ihres Acetates [Absorptionsmaxima in Eisessig: 546, 503, (473) mμ] und das bei acetylierender Reduktion entstehende Derivat[1]),[2]) (Absorptionsmaxima in Acetanhydrid: 473, 444 mμ) als Abkömmling des Tetracen-chinons (Ia) zu erkennen gibt. Durch die Pyroboracetat-Reaktion lassen sich drei α-ständige Hydroxy-Gruppen nachweisen[3]). Der spektroskopische Vergleich mit dem bisher unbekannten[4]) 1.6.11-Trihydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (Ib) und 1.4.6-Trihydroxy-tetracen-chinon-(5.12) (II) hat gezeigt, daß die drei α-Hydroxygruppen des HJ-Produktes so angeordnet sind wie in I.



I II

Ia: C_2H_5 = H, OH = H; Ib: C_2H_5 = H

Da das HJ-Produkt bei der Kuhn-Roth-Oxydation flüchtige Säure liefert, muß es mindestens *eine* C-Methylgruppe und somit mindestens 19 C-Atome enthalten. Die kleinste, dieser Forderung sowie den Analysenzahlen genügende Formel ist $C_{20}H_{14}O_5$; die nächst größere (auf die C, H- und O-Werte weniger gut passende) $C_{23}H_{16-18}O_6$. Auf diese Formeln bezogen ist die Ausbeute an flüchtiger Säure 0,75 bis 1,0 bzw. 0,9 bis 1,2 Mol.

Gilt die C_{20}-Formel, die sich von der eines Trihydroxymethyl-tetracenchinons nur durch die Gruppe CH_2 unterscheidet, so ist das β-Rhodomycinon-HJ-Produkt ein Äthylderivat von Ia, das nach I formuliert werden muß. Für die Stellung der Äthylgruppe im hydroxylfreien Ring spricht nämlich der Vergleich eines „Hydroxy-β-Rhodomycinon-HJ-Produktes" mit dem Tetracenchinon, welches man aus ε-Iso-Rhodomycinon durch Reduktion und anschließende Dehydrierung gewinnt.

Sofern bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure keine Gruppen abgespalten werden, folgt aus den beiden für das β-Rhodomycinon-HJ-Produkt zur Diskussion stehenden Formeln, daß auch β-Rhodomycinon entweder 20 oder 23 C-Atome enthält. Die entsprechenden, am besten mit den C, H-Werten in Einklang stehenden Formeln sind $C_{20}H_{16-18}O_8$ bzw. $C_{23}H_{20-22}O_9$. Mol.-Gew.-Bestimmungen, die eine Entscheidung zwischen ihnen erlauben, stehen noch aus.

Bei der schon früher durchgeführten[1]) katalytischen Hydrierung des β-Rhodomycinons in Eisessig entstehen mindestens sechs verschiedene Produkte. Weniger kompliziert ist der Reaktionsverlauf in wäßrigem Alkali (Pd – $BaSO_4$-Katalysator). In Ausbeuten von 50 bis 60% d. Th. erhielten wir dabei eine rote, kristallisierte Verbindung, die in ihren R_F-Werten und Analysenzahlen sowie im UR-Spektrum mit γ-Rhodomycinon (einer Komponente des nativen Farbstoffgemisches) übereinstimmt. Die Analysenzahlen passen auf $C_{20}H_{16-18}O_7$ oder $C_{23}H_{20-22}O_8$, d.h. auf Formeln, die um *ein* Sauerstoffatom ärmer sind als die entsprechenden beiden β-Rhodomycinon-Formeln.

Beim Kochen mit HBr-Eisessig bildet sich aus γ-Rhodomycinon ein kristallisiertes, rotes Produkt, das nach Analysenzahlen, Misch-Schmp. und UR-Spektrum mit β-Rhodomycinon-HJ-Produkt identisch ist. Das gleiche Produkt entsteht beim Erhitzen von γ-Rhodomycinon mit Pd-Tierkohle.

Bisher konnten aus nativem Rhodomycinongemisch nur β-Rhodomycinon, ε-Rhodomycinon und ε-Iso-rhodomycinon kristallisiert abgetrennt werden[1]),[5]). Im Laufe unserer Arbeit ist es gelungen, außer γ-Rhodomycinon sechs weitere Rhodomycinone in Substanz zu isolieren und drei papierchromatographisch nachzuweisen. Die Strukturaufklärung dieser Stoffgruppe ist im Gange.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen H. BROCKMANN und P. BOLDT

Eingegangen am 15. November 1957

[1]) BROCKMANN, H., u. B. FRANCK: Chem. Ber. **88**, 1792 (1955). — [2]) BROCKMANN, H., u. G. BUDDE: Chem. Ber. **86**, 432 (1953). — [3]) DIMROTH, O.: Liebigs Ann. Chem. **446**, 97 (1926). — KÖHNE R.: Diplomarbeit. Göttingen 1948. — [4]) BROCKMANN, H., u. W. MÜLLER: Unveröffentlicht. — [5]) BOLDT, P.: Diplomarbeit, Göttingen 1955.

Two-Dimensional Chromatography on a Rotating Paper Disk

In previous publications from this laboratory, a technique was described whereby a centrifugal field was utilized to accelerate paper chromatographic separations[1a, b]). The apparatus consists essentially of a carefully balanced, motor driven, disk shaped head, rotating in a horizontal plane, and inclosing a circular sheet of filter paper, held in position only at the center[1b]). The solution to be fractionated is applied, by means of a micropipet, to the paper surface in the form of dots or partial rings near its center. The disk is rotated at from 300 to 1000 r.p.m. and the developing solution is added to the paper, through a circular opening in the top metal cover. The liquid is added at a point away from the center of the sheet and close to its surface, as a fine continuous stream from a micropipet, controlled by gas pressure. The development time for an acceptable chromatogram of, say, 30 cm. in diameter, varies from 5 to 10 minutes.

In this paper the authors describe a method whereby two dimensional chromatograms may be developed utilizing the technique of centrifugally accelerated paper chromatography.

The paper used was Whatman No. 1, cut to a circular shape, 45 cm. in diameter, from sheets $18^1/_4 \times 22^1/_2$ inches. For the sake of simplicity, an aqueous solution containing 2·0 per cent bromphenol blue, 2·5 per cent methyl orange and 3·0 per cent methyl red was used as the mixture to be fractionated. The developing liquid was veronal buffer, having an ionic strength of 0·05 and a p_H of 8·7. For development of the chromatogram, under these particular experimental conditions, it was found that good results were obtained when the velocity of rotation was approximately 600 r.p.m., the point of application of the dye mixture was 7 cm. from the center and the time of development was 7 minutes. The developing liquid was applied at a distance of approximately 6 cm. from the center of the sheet, at a flow rate of 1·15 ml. per minute.

With Whatman No. 1 paper, the solvent front has been observed to assume an elliptical rather than a circular outline. The major axis of the ellipse was parallel to the long side of the original rectangular paper sheet from which the circular sheet

was cut. Slightly better development in the second direction was obtained when the separation in the first direction was along the major axis of the ellipse.

The sequence of events is illustrated in Fig. 1. One lambda aliquots of the dye solution were applied as two small circular spots, A and A_1, along a diameter of the paper disk, and 7 cm. from its center. On developing the chromatogram in the first direction, each original circular spot of dye broke up into three zones, B, C, D and B_1, C_1, D_1, as illustrated in Fig. 1 a. After drying the paper sheet in an oven at 100° C., a strip about 4 cm. in width was cut out of the circular sheet, as shown by the broken lines in Fig. 1 a, and discarded. This resulted in 2 sheets, nearly semi-circular in shape, as shown in Fig. 1 b. From the midpoints, E, E_1, of the linear portion of each segment, and at right angles to it, a light line is pencilled in. This line should ordinarily pass through the separated zones, as shown in Fig. 1 b. Now, from the midpoint of the lines represented by FG and F_1G_1, a perpendicular line may be dotted in, and at

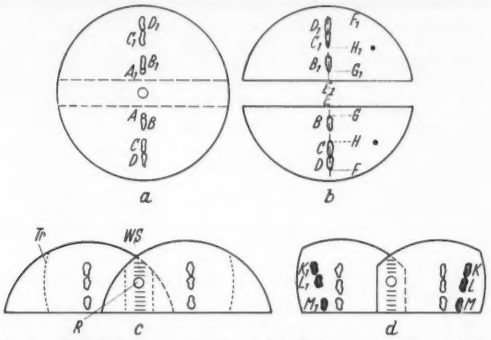


Fig. 1. A and A_1 represent the original spots of a dye solution containing bromphenol blue, methyl red and methyl orange. The zones B, C, D and B_1, C_1, D_1, represent methyl orange, methyl red and bromphenol blue, respectively, as obtained from the first chromatographic separation. Zones K, L, M and K_1, L_1, M_1, represent the zones of bromphenol blue, methyl red and methyl orange, respectively, as obtained from the second chromatographic separation. *Tr* trimmed; *WS* wire staples; *R* opening for shaft of rotor

points H, H_1, 6 cm. along this line a circular opening is cut large enough to fit over the center shaft of the rotor. The two paper segments are now stapled together using ordinary office type wire staples, as shown in Fig. 1 c, and the excess paper trimmed off, along the dotted lines, so that the united paper sheet may be positioned properly in the rotor.

The paper sheet is now placed in the rotor and a chromatographic development carried out in the second direction, as shown in Fig. 1 d. The net result of the two chromatographic separations carried out in sequence, is a two-dimensional map representing the separated fractions of the original dye mixture. The separation of the zones is enhanced by the fact that the components obtained in the first chromatographic separation, move away from the center of rotation, along radial lines, during the second separation.

With the above technique, it is possible in many cases to carry out complete 2-dimensional separations of many components in a period of 20 minutes or less. Duplicate chromatographic maps are, of course, obtained by the above procedure.

The Graduate School and Stritch School of Medicine, Loyola University, Chicago, Illinois

HUGH J. MCDONALD and LAWRENCE V. MCKENDELL*)

Eingegangen am 10. Oktober 1957

*) Tobacco Industry Research Committee Student Fellow, Summer, 1957.

[1]) MCDONALD, H. J., E. W. BERMES and H. G. SHEPHERD: a) Naturwiss. **44**, 9 (1957). — b) Chromatographic Methods **2**, No. 1, 1 (1957).

Zum Harnstoffbindungsvermögen von Kunstharzen

Die Erfahrung, daß mit der Ausweitung der radikalen Krebschirurgie im Thorax- und Abdominalbereich es auch häufiger zu einem postoperativen Nierenversagen kommt, veranlaßte uns, nach neuen Wegen in der Urämiebehandlung zu suchen. Die als „Ionenaustauscher" bezeichneten wasserunlöslichen Kunstharze (Kh) erschienen uns auf Grund ihrer physikochemischen Struktur geeignet, zu diesem Zwecke überprüft zu werden. Versuche in dieser Richtung haben bereits MUIRHEAD und REID[1]), DE MARCHI und BRÖNNIMANN[2]), SZOLD und VAJNA[3]) sowie F. SORRENTINO[4]) unternommen. Trotz der dabei nachgewiesenen grundsätzlichen Verwendbarkeit der Kunstharze zur Desurämisierung ist die Methode aber nicht weiter entwickelt worden. Ihr Ausbau zu einem kontinuierlichen Verfahren würde gegenüber den bisher verwendeten Dialysiergeräten („Künstliche Niere") unter anderem den Vorteil der Vereinfachung und des geringeren Aufwandes haben.

Unsere ersten Versuche sollen einen Beitrag zum Ausmaß der Harnstoffbindung an Kh liefern. Eine 300 mg-%ige Harnstofflösung wurde mit einem Unterdruck von etwa 100 mm Wasser durch einen Glastubus mit einem Gemisch von je 125 g eines Kationenaustauschers [Wofatit C*)] und eines Anionenaustauschers [Wofatit L 150*)] gesogen. Die pro Versuch durchgeleitete Menge betrug 50 ml der Lösung. Die Bestimmung der Harnstoffgehalte der Lösung nach Durchlauf wurde nach der Bromlaugenmethode (Ambard-Hallion) durchgeführt, die sich für unsere Zwecke als ausreichend genau erwies.

Die Ergebnisse seien nachfolgend kurz zusammengefaßt: 1. Nach Hydratation des Harzes mit destilliertem Wasser vor dem Versuch wurden jeweils 50 ml der 300 mg-%igen Harnstofflösung durchgeleitet. Zwischen den Fraktionen wurde jedesmal mit 50 ml destilliertem Wasser gespült. Nach einem initialen Absinken auf 27 mg-% stiegen die Harnstoffwerte der folgenden Fraktionen auf 60, 98, 129, 179 und 183 mg-% an. — 2. Bei gleichen Versuchsbedingungen, aber einer jeweiligen Flüssigkeitsmenge von 100 ml H_2O zum Spülen stellte sich schon bei der 2. Fraktion ein Gleichgewicht ein, das bis zur 7. Fraktion zwischen 78 und 89 mg-% lag. — 3. Wurde der Harnstoff in physiologischer Kochsalzlösung gelöst und 100 ml destilliertes Wasser zur Spülung beibehalten, ergaben sich gleiche Resultate wie bei 2. — 4. Bei Verwendung von physiologischer Kochsalzlösung als Hydratations-, Lösungs- und Spülmittel (100 ml) stellte sich ein Gleichgewicht zwischen 70 und 86 mg-% schon von der ersten Fraktion an ein. — 5. Wurde bei Ersatz der physiologischen Kochsalzlösung durch Tyrodelösung die vorangegangene Versuchsreihe durchgeführt, ergaben sich gleiche Resultate (66 bis 78 mg-%). — 6. Auch bei Verwendung einer 2%igen (etwa plasmaisotonischen) Glukoselösung zur Hydratation, Harnstofflösung und Spülung waren die Ergebnisse die gleichen (76 bis 88 mg-%). — 7. Wurde als Ausgangslösung eine 100 mg-%ige Harnstofflösung verwendet (sonstige Versuchsbedingungen wie bei 2.), stellte sich nach der ersten Fraktion ein Gleichgewicht zwischen 25 und 31 mg-% ein. — 8. Betrug die Ausgangslösung 200 mg-%, so lag das Gleichgewicht der auslaufenden Fraktion bei sonst gleichen Versuchsbedingungen zwischen 33 und 57 mg-%. — 9. Erste Vorversuche mit Konservenblut, das mit Harnstoff angereichert wurde, zeigten einen Abfall des Harnstoffspiegels auf 5% des Ausgangswertes.

Die Versuche mit Kunstharzen zur Urämiebehandlung werden fortgesetzt und über neue Resultate zu gegebener Zeit berichtet.

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Medizin und Biologie, Geschwulstklinik

R. WAGNER

Eingegangen am 8. Oktober 1957

*) Hersteller: VEB Farbenfabrik, Wolfen.

[1]) MUIRHEAD, E.E., u. A.F. REID: J. Labor. a. Clin. Med. **33**, 841 (1948). — [2]) MARCHI, A. DE, u. R. BRÖNNIMANN: Helv. chir. Acta **18**, 133 (1951). — [3]) SZOLD, E., u. S. VAJNA: Acta med. hung. **6**, 419 (1954). — [4]) SORRENTINO, F.: Rass. med. sper. **2**, H. 11/12, 316 (1955).

Quantitative Bestimmung von Nicotinamid (NA) in Gegenwart von Nicotinsäure (NS)

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilte kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von NA in Gegenwart von NS besitzt gegenüber den bisher bekannten Methoden [kolorimetrische Methode nach SWEENY und HALL[3]), fluorimetrische Methode nach CHAUDHURI und KODICEK[1])] zwei wesentliche Vorteile. Sie gestattet eine direkte Bestimmung von NA; außerdem ist die Meßgenauigkeit unabhängig von der Konzentration der gleichzeitig anwesenden NS.

SWEENY und HALL verwenden zur Bestimmung von NA und NS nebeneinander die Bromcyanreaktion unter Kupplung mit Sulfanilsäure. Dabei ergibt NS bei 430 mμ eine doppelt so große Extinktion wie NA. Beide Verbindungen sind

daher in einem Gemisch bestimmbar, wenn die Extinktion vor und nach Abspaltung des Amids durch Säurehydrolyse gemessen wird. Die hier mitgeteilte Methode verwendet als Kupplungskomponente an Stelle von Sulfanilsäure Barbitursäure [s. auch [2]]. Die entsprechenden spektralphotometrischen Messungen sind in Fig. 1 wiedergegeben. Danach zeigt NA neben dem Hauptmaximum der Extinktion bei 400 mμ ein zweites Maximum bei 513 mμ. NS zeigt dagegen ab 475 mμ keine Extinktion mehr. Dadurch wird eine direkte Bestimmung von NA in Gegenwart von NS möglich, wobei selbst höhere Konzentrationen von NS die Meßgenauigkeit nicht beeinflussen.

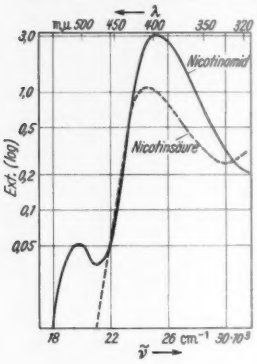


Fig. 1. Absorptionsspektrum von Nicotinamid und Nicotinsäure nach Reaktion mit Bromcyan unter Kupplung mit Barbitursäure. 5 ml Na- bzw. NS-Lösung in m/15 Ph.-Puffer (p_H 7,2) + 0,5 ml Barbitursäure 1% in A. dest. + 0,5 ml Bromcyan 10% in A. dest. + 2,0 ml Phosphat-Puffer m/15 (p_H 7,2). Messung der Extinktion nach 1 Std

Die mit dieser Methode gemessenen NA-Konzentrationen in NA/NS-Gemischen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Versuchstechnisch wurde dabei wie folgt verfahren: Zu 3 ml des NA/NS-Gemisches (gelöst in m/15 Phosphatpuffer p_H 7,2) werden 1 ml 1%ige wäßrige Barbitursäurelösung und 1 ml 10%ige wäßrige Bromcyanlösung gegeben. Nach $^1/_2$stündiger Aufbewahrung bei 20 bis 22° C (Zimmertemperatur) wird die Extinktion im Zeiss-Kolorimeter „Elko" unter Verwendung des Filters S 53 51 gemessen. Die zugehörigen NA-Konzentrationen werden aus einer Eichkurve ermittelt.

Tabelle 1. *Quantitative Bestimmung von Nicotinamid (NA) in Gemischen von Nicotinamid und Nicotinsäure (NA/NS)*

NA/NS-Gemisch		Nicotinamid			Δ
eingewogene Mengen in γ/ml		gemessen	eingewogen	gemessen	
NA	NS	γ/ml	%	%	%
10	50	10,5	16,66	17,49	0,83
20	25	20,5	44,44	45,55	1,11
20	50	19,75	28,57	28,21	0,36
20	75	21	21,04	22,09	1,05
20	100	21,5	16,66	17,9	1,24
30	40	30,5	42,85	43,56	0,71
30	70	30	30,0	30,0	—
40	20	40	66,66	66,66	—
40	40	39,25	50,0	49,06	0,94
40	75	39,5	34,78	34,35	0,33
50	10	49,5	83,33	82,49	0,84
50	30	50	62,5	62,5	—
50	50	49,5	50,0	49,5	0,5
60	20	59,5	75,0	74,38	0,62
60	50	60,25	54,54	54,76	0,22
60	100	60	37,8	37,5	—
70	30	70	70,0	70,0	—

Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei 3 bis 5 γ NA/ml mit einem Fehler, der kleiner ist als 1,5%.

Tuberkulose-Forschungsinstitut, Borstel (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. Freerksen)

B. P. Lisboa

Eingegangen am 5. Oktober 1957

[1]) Chaudhuri, D. K., u. E. Kodicek: Biochemic. J. 44, 343 (1949). — [2]) Lisboa, B. P.: Naturwiss. 44, 618 (1957). — [3]) Sweeny, J. P., u. W. L. Hall: Analyt. Chem. 23, 983 (1951).

Eine neue Methode zum Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten

Das Additionsprodukt eines zyklischen tertiären Amins mit Bromcyan wurde zuerst von v. Braun[3]) beobachtet, als er N-Cyan-α-Bromdihydrochinolin aus Chinolin und Bromcyan darstellte. In Erweiterung dieser Versuche wurde von König[8]) eine Kupplungsreaktion von Pyridin und α-Picolin mit Bromcyan und verschiedenen aromatischen Aminen beschrieben, die in der Folgezeit auf weitere Pyridinderivate und primäre Amine ausgedehnt wurde, wobei Methoden entwickelt wurden, die die Bestimmung und Unterscheidung von Pyridinderivaten ermöglichten[1]), [2]), [4]), [6]), [7]), [10]). Kulikow und Krestowosdwigenskaja[9]) haben 1930 darauf hingewiesen, daß zum Nachweis von Pyridin mit Bromcyan an Stelle eines primären Amins Ammoniak verwendet werden kann. 1947 benutzten Mueller und Fox[12]) die gleiche Reaktion zur Bestimmung von Nicotinsäure.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zum Nachweis von Pyridin und seinen Derivaten beschrieben, die erstmalig die Reaktion dieser Substanzen mit Bromcyan in Gegenwart von *primären Diamiden* benutzt. Versuchstechnisch wird wie folgt verfahren: 1. Reaktion von Pyridin und seinen Derivaten mit Bromcyan. 3 ml m/15 Phosphatpuffer nach Sörensen (p_H 7,2) + 1 ml Pyridin- bzw. Pyridinderivat-Lösung + 0,5 ml 10%iges Bromcyan, gelöst in Wasser. — 2. Reaktion von Pyridin und seinen Derivaten mit Bromcyan in Gegenwart von primären Diamiden. 2 ml m/15 Phosphatpuffer (p_H 7,2) + 1 ml Pyridin- bzw. Pyridinderivat-Lösung + 1 ml Diamid, gelöst in m/15 Phosphatpuffer (p_H 7,2), + 0,5 ml Bromcyan, gelöst in Wasser.

Tabelle 1. *Farbreaktionen mit BrCN allein und mit BrCN und einem primären Diamid*

Substanz	Konz. (%)	I	II	III	IV	V	VI	VII
1 Pyridin . . .	1(+)	ggr	r.or	ggr	ggr	ggr	ggr	ggr
2 α-Picolin . .	2,5	gbl	r.or	gogb	gogb	gogb	gggr	ggr
3 2,4-Lutidin*)	5(+)	—	viol	gbl	—	gbl	—	—
4 Nicotinsäure	0,1	ggr	g.or	ggr	ggr	ggr	ggr	ggr
5 Nicotinamid	0,1	grl	r.or	ggr	ggr	ggr	gelb	ggr
6 Nicotinsäurehydrazid . .	0,05	gelb	r.or	gelb	gelb	gelb	gelb	gelb
7 Dinicotinoylhydrazid**)	0,05	gbl	gbl	gbl	gbl	gbl	gbl	gbl
8 Nicotinsäuremethylester .	0,1	ggr	rvio	ggr	ggr	ggr	ggr	ggr
9 Nicotinsäurebenzylester .	0,1 (+)	ggr	r.or	ggr	ggr	ggr	ggr	ggr
10 Isonicotinsäure . . .	0,1	ggr	rot	gelb	ggr	ggr	ggr	ggr
11 Isonicotinamid	0,1	A	rot	gogb	A	gogb	gelb	gelb
12 INH	0,1	ggr	B	gelb	kagb	kagb	ggr	ggr

Reagenz: I BrCN 10% allein. Im folgenden BrCN + II Barbitursäure (Malonyl-Harnstoff) 1%, III N-Methyläthyl-phenyl-Barbitursäure 0,5%; IV Phenyläthyl-Barbitursäure (Luminal), (Na-Salz) 0,5%; V Phenylallyl-Barbitursäure 0,5%; VI Diäthyl-Barbitursäure (Veronal), (Na-Salz) 1%; VII 5-Äthyl-5-Isoamyl-Barbitursäure 1%.

Abkürzung der Farbbezeichnungen: gggr = gelb-gelbgrün; ggr = gelbgrün; gbl = gelblich; gogb = goldgelb; g.or = gelborange; grl = grünlich; kagb = kanariengelb; r.or = rotorange; rvio = rotviolett; viol = violett. A: gelblich-gelb. B: rötlich-(schnell) gelb-orangerot. — (+) alkoholische Lösung.

*) Farbreaktionen schwach; **) Farbreaktionen sehr schwach.

Mit nur *einem Reagenz* liefert eine Farbe:

13 1-Methylpyridinium-4-carboxymethyl-esterjodid 0,1% mit II gelblich (sehr schwach).

Mit *keinem Reagenz* liefern Farbreaktionen:

14 1-Methylpyridiniumjodid 0,1%; 15 1-Methylnicotinsäurebetain (Trigonellin) 0,1%; 16 Pyridoxin (Vitamin B_6) 0,05%; 17 Picolinsäure 0,1%; 18 Diisonicotinoylhydrazid 0,05%; 19 N-Isonicotinoyl-N'-Acetylhydrazin (Acetyl-INH).

Die hierbei entstehenden Farben sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Daraus kann entnommen werden, daß es mit der hier mitgeteilten Reaktion möglich ist, die 3 Pyridinmonocarbonsäuren (Nr. 4, 10, 17) zu unterscheiden, weiter Pyridin und α-Picolin (Nr. 1 und 2) sowie Nicotinsäure und ihre Ester (Nr. 4, 8, 9). Ein besonderer Vorzug der Methode gegenüber bisherigen Methoden liegt in der Möglichkeit, Nicotinamid in Gegenwart von Nicotinsäure zu bestimmen[11]).

Es ist anzunehmen, daß die Reaktion nach dem von König angegebenen Reaktionsmechanismus abläuft. Dafür sprechen folgende Übereinstimmungen:

1. Die N-substituierten Derivate des Pyridins (z. B. Trigonellin, 1-Methylpyridiniumjodid, 1-Methylpyridinium-4-carboxymethylesterjodid, Vitamin B_6 u. a.) geben diese Reaktion nicht. — 2. Die α-substituierten Derivate (2,4-Lutidin, Picolinsäure u. a.) zeigen entweder nur eine schwache oder gar keine Reaktion. Eine Ausnahme bildet hier, wie auch bei der König-Reaktion, α-Picolin.

Die Farbintensitäten sind p_H-abhängig (Maximum bei p_H 9,0), so daß bei Anwendung dieser Reaktion für quantitative Bestimmungen auf ein konstantes p_H-Milieu geachtet werden muß.

Tuberkulose-Forschungsinstitut, Borstel (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. FREERKSEN)

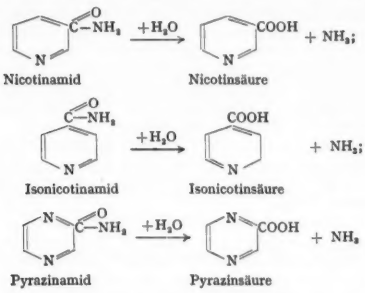
B. P. LISBOA

Eingegangen am 28. September 1957

[1]) BANDIER, E., u. J. HALD: Biochemic. J. **33**, 264 (1939). — [2]) BARTA, L.: Biochem. Z. **277**, 412 (1935). — [3]) BRAUN, J. v.: Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 1438, 2728, 2734 (1900). — [4]) CUTHBERTSON, W. F., D. M. IRELAND u. W. WOLFF: Biochemic. J. **55**, 669 (1953). — [5]) HUEBNER, C. F.: Nature [London] **167**, 119 (1951). — [6]) KODICEK, E.: Biochemic. J. **34**, 712 (1940). — [7]) KODICEK, E., u. K. K. REDDI: Nature [London] **168**, 475 (1951). — [8]) KÖNIG, W.: J. prakt. Chem. (2) **69**, Nr. 1, 16 Nr. 3, 105 (1904); **70**, Nr. 1, 19 (1904). — [9]) KULIKOW, J. W., u. T. N. KRESTOWOSDWIGENSKAJA: Z. analyt. Chem. **79**, 452 (1930). — [10]) LEUSCHNER, F.: Naturwiss. **40**, 554 (1953). — [11]) LISBOA, B. P.: Naturwiss. **44**, 617 (1957). — [12]) MUELLER, A., and S. H. FOX: J. of Biol. Chem. **167**, 291 (1947). — J. Amer. Pharmac. Assoc. **40**, 513 (1951).

Vergleichende Untersuchungen über die enzymatische Desamidierung aromatischer Amide durch isoniazidsensible und -resistente Tuberkelbakterienstämme vom Typus humanus

Fermente, welche die hydrolytische Desamidierung aromatischer Carbonsäureamide (Nicotinamid, Isonicotinamid, Pyrazinamid u. a.) katalysieren, sind unter den verschiedenen Arten der Gattung Mycobacterium weit verbreitet*). Nach den bisherigen Versuchsergebnissen muß angenommen werden, daß die Desamidierung der genannten Säureamide und ähnlicher Substrate durch einen einzigen Fermenttypus erfolgt



und nicht durch mehrere spezifische Enzyme. Saprophytäre Mycobacterium-Arten (Mycobact. lacticola, Mycobact. phlei) sind durch eine besonders hohe Amidasen-Aktivität ausgezeichnet. Auch Tuberkelbakterien des Typus humanus bilden das Enzym. Vergleichende Untersuchungen über die Enzymaktivität bei isoniazidsensiblen Stämmen und ihren resistenten Varianten erbrachten das für die Aufklärung des Wirkungsmechanismus des Isoniazids möglicherweise bedeutsame Ergebnis, daß isoniazidresistente Varianten humaner Tuberkelbakterien die oben genannten Substrate erheblich schneller enzymatisch desamidieren als die sensiblen Ausgangsstämme. Die mit der Isoniazidresistenz gekoppelte höhere Amidasenaktivität konnte bisher an über 40 isoniazidsensiblen humanen Stämmen und den zugehörigen resistenten Varianten nachgewiesen werden. Als Beispiel ist in Tabelle 1 die enzymatische Desamidierung von Nicotinamid durch den humanen Stamm H 37 Rv und seine durch In-vitro-Passagen auf isoniazidhaltigen Nährmedien gegen 1000 γ Isoniazid resistent gezüchtete Variante H 37 Rv Ir dargestellt. Die sehr viel größere Amidasenaktivität des Ir-Stammes geht daraus eindeutig hervor. Die Nicotinamid-Bestimmung erfolgte nach der von LISBOA[1]) entwickelten kolorimetrischen Methode, die eine quantitative Bestimmung von Nicotinamid auch in Gegenwart größerer Mengen Nicotinsäure ermöglicht. Ob ein ursächlicher Zusammenhang zwischen der tuberkulostatischen Wirksamkeit des Isoniazids und der Amidasenaktivität der Tuberkelbakterien besteht, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Tabelle 1. *Enzymatische Desamidierung von Nicotinamid durch Mycobact. tuberculosis H 37 Rv und H 37 Rv Ir*

Alter und Vorzucht der Kulturen: 27 Tage, Löwenstein-Jensen. Bakterienmenge: 10 mg(Feuchtgewicht)/ml Substrat. *Nicotinamid-Konzentration:* $s_0 = 117{,}3$ γ/ml in m/30 Phosphatpuffer p_H 7,2. Nicotinamid-Bestimmung: kolorimetrisch nach LISBOA. (Nicotinamid in γ/ml).

Stunden	0	4	6	8	10	12
H 37 Rv	117,0	90,3	75,8	64,2	51,0	31,0
H 37 Rv Ir . . .	114,0	64,7	41,0	22,0	9,7	3,0

Tuberkulose-Forschungsinstitut, Borstel (Direktor: Prof. Dr. Dr. E. FREERKSEN)

R. BÖNICKE

Eingegangen am 28. September 1957

*) Eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen erfolgt in der Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten.

[1]) LISBOA, B. P.: Naturwiss. **44**, 618 (1957).

Eine Methode zur chemischen Bestimmung von Digitoxin in Geweben und Exkreten

Die quantitative Bestimmung von Herzglykosiden in Geweben und Exkreten mit chemischen Mitteln ist wiederholt versucht worden, jedoch nur in vereinzelten, besonders günstig gelagerten Fällen wirklich befriedigend gelungen. Die zu überwindenden Schwierigkeiten bestanden in der zu fordernden hohen Spezifität und der notwendigen ungewöhnlichen Empfindlichkeit der Methoden. Unter Berücksichtigung dieser Faktoren wurde folgendes Verfahren entwickelt. Die Homogenate der zu untersuchenden Objekte wurden mit Chloroform zweimal ausgeschüttelt und die erhaltenen Extrakte durch Adsorption an Aluminiumoxyd gereinigt und fraktioniert. Die quantitative Bestimmung erfolgte dann mit Hilfe der Xanthydrol-Reaktion[1]) und einem neuen m-Dinitrobenzol-Verfahren[2]). Die angegebenen gruppenspezifischen Reagenzien wiesen die für die Herzwirkung entscheidenden Gruppen, nämlich die Digitoxose-Kette und den Butenolid-Ring, nach. Zusammen mit Fluoreszenz-Reaktionen, welche den Steroidkern charakterisieren[3]), wurde so auch eine Voraussage über die Herzwirksamkeit der untersuchten Substanz möglich. Die Leistungsfähigkeit der angegebenen Methodik wurde an 17 verschiedenen Geweben und Exkreten geprüft. Einige Versuchsbeispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zwecks Prüfung der Methode waren dabei die Flüssigkeiten oder Gewebshomogenate vor der skizzierten Aufarbeitung mit je 10 µg Digitoxin versetzt worden. Der Reinigungseffekt der Adsorption an Aluminiumoxyd war so gut, daß die Leerwerte fast aller Objekte bei der recht spezifischen Xanthydrol-Reaktion auf Null herabgedrückt werden konnten. Auch für die m-Dinitrobenzol-Reaktion erwies sich die Reinigung der Extrakte bei Berücksichtigung eines korrespondierenden Leerwertes als ausreichend, um quantitative Bestimmungen zu erlauben. Die eingeschlagene Fraktionierung reichte zwar nicht völlig aus, um gewisse, dem Digitoxin nahestehende Metaboliten abzutrennen, jedoch konnte deren Anwesenheit leicht auf dem Papierchromatogramm erkannt werden. In jedem untersuchten Fall wurde eine Ausbeute um 90% erreicht. Die untere Erfassungsgrenze der Xanthydrol-Reaktion lag bei dem gewählten Ausführungsmodus um 0,1 µg Digitoxin. Im Vergleich dazu wird die Empfindlichkeit der Methode, welche sich der radioaktiven Markierung des Digitoxins bedient, mit 0,02 µg angegeben[4]); diese Empfindlichkeit wurde also nicht erreicht. Jedoch wurde die empfindlichste biologische Bestimmung, welche das embryonale Entenherz als Testobjekt benutzt und zwischen 2 und 10 µg extrahierten Digitoxins nachzuweisen gestattet[5]), in der Erfassungsgrenze übertroffen. Als Vorzug der chemischen Methodik gegenüber den Vergleichsverfahren kann angeführt werden, daß die benutzten gruppenspezifischen Reagenzien eine Aussage über die chemische Identität der untersuchten Substanz erlauben

Tabelle 1. *Wiederfinden von je 10 µg Digitoxin*

Untersuchungsobjekt	Extrahierte Menge mg	Xanthydrol-Reaktion log i_0/i	Digitoxin µg
Reines Digitoxin .	—	0,385	10,0
Blut	2000	0,339	8,8
Herz	250	0,362	9,4
Leber	450	0,340	8,8
Muskel.	1400	0,358	9,3
Kot	450	0,351	9,1
Urin	4000	0,354	9,2

und daß ihre Einfachheit die Reproduzierbarkeit in jedem Laboratorium sichert.

Ausführliche Veröffentlichung im Arch. exp. Path. u. Pharmakol.

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Arbeitsbereich Biochemie, Berlin-Buch

K. REPKE

Eingegangen am 15. Oktober 1957

[1]) PESEZ, M.M.: Ann. pharmaceut. franç. **10**, 104 (1952). — [2]) REPKE, K.: In Vorbereitung. — [3]) JENSEN, K.B.: Acta pharmacol. et toxicol. **9**, 99 (1953). — [4]) OKITA, G.T., F.E. KELSEY, P.J. TALSO, L.B. SMITH u. E.M.K. GEILING: Circulation [New York] **7**, 161 (1953). — [5]) GEORGE, S.ST., R. BINE jr., M. FRIEDMAN u. C. BLAND: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **78**, 504 (1951). — GEORGE, S. ST., u. M. FRIEDMAN: Circulation [New York] **6**, 851 (1952).

Die Untersuchung der Eigenschaften von Bakterienurease durch elektrodenlose Leitfähigkeitsmessung

Trotz der meist betonten strengen Substratspezifität von Urease finden sich in neuerer Zeit Arbeiten, welche auf die Spaltung anderer Substrate Bezug nehmen. So berichtet WERNER[1]) über die Spaltung von Monobutylharnstoff bei 50 bis 60° C, ohne daß diese Angaben von SUMNER[2]) bestätigt werden konnten. SHAW und KISTIAKOWSKY beschreiben die Wirksamkeit von Urease gegenüber Biuret, wobei die Reaktion jedoch „neunmal langsamer" als mit Harnstoff verlaufen soll[3]). Die von uns beschriebene Apparatur zur Registrierung der Leitfähigkeit unter Verwendung elektrodenloser Meßstrecken[4]) eignet sich nun besonders infolge der Möglichkeit, streng steril arbeiten zu können, zur Untersuchung von Fragen der vorliegenden Art. Sie wurde deshalb zur Prüfung der Spaltung von Biuret durch die von Proteus mirabilis SG 177 und Proteus vulgaris gebildete Urease herangezogen.

Als Substrat diente eine 1%ige Peptonlösung, welcher Harnstoff bzw. Biuret ebenfalls zu 1% zugesetzt wurde. Im Interesse einer möglichst hohen Ansprechempfindlichkeit gegenüber Leitfähigkeitsänderungen wurde durch Verzicht auf eine Pufferung der Salzballast des Substrates niedrig gehalten. Durch den in der Nähe des Neutralpunktes liegenden p_H-Wert der Ausgangslösungen sind die Voraussetzungen für eine optimale Ureasewirkung ohnehin gegeben. Bei Beimpfung des Substrates mit den angegebenen Stämmen von Proteus tritt im Falle eines Harnstoffzusatzes bereits nach $^1/_2$ Std eine beträchtliche Leitfähigkeitszunahme auf, während bei Anwesenheit von Biuret selbst im Verlaufe von 12 Std keine Änderung der Leitfähigkeit zu beobachten war.

Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen ergab sich die Frage, inwieweit in Kulturen von Proteus Urease extrazellulär auftritt. Es wurden deshalb stark bewachsene Kulturen in einem Peptonnährboden über Schottsche Frittenfilter[5]) steril filtriert. Das Filtrat veränderte in keinem Falle die Leitfähigkeit einer Harnstofflösung, auch dann nicht, wenn die Kultur vor der Filtration einer Ultraschallbehandlung (800 kHz, bis zu 200 W) ausgesetzt wurde. Auch in 6 Tage alten Kulturen war das Sterilfiltrat frei von Urease, obwohl LJUBIMOW[6]) „infolge eines Massensterbens" der Mikroorganismen" glaubt, eine Urease-Aktivität begründen zu können.

Schließlich wurden noch gut bewachsene Kulturen der beiden Proteus-Stämme scharf zentrifugiert. Das Sediment wurde mit feinem Sand zerrieben. Der entstehende Zellbrei ist von sehr starker Urease-Aktivität, wie die Leitfähigkeitszunahme einer Harnstoffpepton-Lösung um 68% innerhalb einer Stunde beweist. Biuret dagegen wird auch durch den Zellbrei nicht angegriffen.

Aus diesen Untersuchungen folgt, daß die von Proteus-Stämmen gebildete Bakterienurease Biuret *nicht* spaltet, ohne daß damit etwas über die Identität mit Pflanzenureasen ausgesagt werden könnte.

Diese Untersuchungen wurden in Jena im Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin durchgeführt.

Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, Weilheim i. Obb.

F. OEHME

Eingegangen am 19. Oktober 1957

[1]) WERNER, A.: The Chemistry of Urea, S. 181. New York: Longmans & Green 1923. — [2]) SUMNER, J.B., u. K. MYRBÄCK: The Enzymes, Bd. I/2, S. 886. New York: Academic Press 1951. — [3]) SHAW, W.N.R., u. G.O. KISTIAKOWSKY: J. Amer. Chem. Soc. **72**, 634 (1950). — [4]) OEHME, F.: Chem.-Ing.-Techn. **29**, 258 (1957). — [5]) KNÖLL, H.: Zbl. Bakter. **146**, 273 (1940). — [6]) LJUBIMOW, W.I.: Mikrobiologija (russ.) **24**, 160 (1955). Ref. Chem. Zbl. **1957**, 713.

Über das Vorkommen von Isolysergsäure-Alkaloiden im Mutterkorn

Mehrere Autoren berichteten über die Auffindung von rechtsdrehenden Peptidalkaloiden im Mutterkorn unter Einhaltung von Arbeitsbedingungen, die eine Isomerisierung während der Untersuchung ausschließen[1]),[2]),[3]). Die Frage, ob diese Alkaloide durch Umlagerung der entsprechenden Lysergsäurederivate entstehen und ob diese Isomerisierung im lebenden oder im abgestorbenen Mutterkorn stattfindet oder ob die rechtsdrehenden Alkaloide direkt gebildet werden, blieb ungeklärt.

Neue Erkenntnisse brachte uns die Kombination unserer papierchromatographischen Analysenmethode für Mutterkornalkaloide[4]) mit der Methode zur Lebensfähigkeitsprüfung von Sklerotien mittels TTC nach NIEDERMAIER[5]). Es zeigte sich, daß in der Regel die rechtsdrehenden Alkaloide nur in den Sklerotienteilen angehäuft sind, die bei der Behandlung mit TTC ungefärbt bleiben. Die Bildung der Isolysergsäurederivate kann meist auf eine schlechte Lagerung des Mutterkorns zurückgeführt werden; während der Lagerung bei −28° C findet auch im Laufe von mehreren Jahren keine Umlagerung statt. Unter ungünstigen klimatischen Bedingungen kann es jedoch, wie wir mit der TTC-Methode festgestellt haben, zum Absterben von mehr oder weniger großen Teilen der Sklerotien kommen, während sich diese noch auf der Ähre befinden. Dies konnten wir auch bei äußerst alkaloidarmen Sklerotien von Populationen verschiedener *Claviceps*-Arten feststellen, die an sich vitaler sind als hochgezüchtete Rassen. Auch die Wirtspflanze hat einen Einfluß auf die Lebensfähigkeit der Sklerotien; wird eine Graminee mit einer Claviceps-Art künstlich infiziert, von der sie auf natürliche Weise kaum befallen wird, so erhält man, falls überhaupt, meist zum größten Teil abgestorbene Sklerotien; andererseits kann man aus dem lebenden Hyphengeflecht sehr virulente Rassen züchten.

Weitere Erkenntnisse über das Auftreten von Isolysergsäurederivaten lieferten uns die Untersuchungen mit reinen Ergotamin-Stämmen; hierbei handelt es sich um Rassen von *Claviceps purpur.* TUL., die nicht imstande sind, das einmal gebildete Ergotamin wieder abzubauen. Wir konnten folgende drei Typen von Ergotamin-Mutterkorn feststellen:

Typ A: Die frischen reifen Sklerotien enthalten praktisch kein Ergotaminin (etwa 0,001%). Der Gehalt an Ergotamin beträgt 0,12 bis 0,20%. Die Sklerotien enthalten fast keine abgestorbenen Teile.

Typ B: Die frischen reifen Sklerotien enthalten 0,20 bis 0,40% Ergotamin und 0,005 bis 0,05% Ergotaminin. Große Teile der Sklerotien (20 bis 80%) sind abgestorben.

Typ C: Die reifen Sklerotien enthalten 0,3% oder mehr Ergotamin und 0,1% oder mehr Ergotaminin. Die Sklerotien enthalten ganz wenig abgestorbene Teile.

Der Typ B, durch Auswahlzüchtung aus Typ A erhalten, zeigt, daß zu hoher Alkaloidgehalt die Lebensfähigkeit beeinträchtigt. Diese Selbstintoxikation konnten wir in Mischsklerotien (sektorialen Chimären) aus B-Mutterkorn und äußerst alkaloidarmem Leuko-Mutterkorn hintanhalten; die dunklen Teile dieser Sklerotien waren voll lebensfähig und enthielten praktisch kein Ergotaminin, auch war der Gehalt an Ergotamin um etwa 35% vermindert [s. auch [6])], da dieses anscheinend in die Leukoteile diffundiert war und dort abgebaut wurde. Die toten Partien sind ziemlich unregelmäßig in den B-Sklerotien verteilt, häufig ist das obere Ende abgestorben; gelagertes Mutterkorn hingegen stirbt allmählich vom basalen Ende aus ab.

Der Typ C ist bei der weiteren „Hochzüchtung" hinsichtlich des Alkaloidgehaltes aufgetreten. Er scheint die Fähigkeit zu besitzen, das gebildete Ergotamin durch Umlagerung in Ergotaminin zu „entgiften".

Diverse Untersuchungsergebnisse weisen darauf hin, daß die drei Typen von Mutterkorn auch bei anderen Stämmen vorkommen. Wir entdeckten auch einen gemischten Typ A—C, der aus einem Ergocristin-Ergotaminstamm, ursprünglich A-Typ, entstanden war. Daraus kann geschlossen werden, daß im lebenden Sklerotium die Isomerisierung jedes Alkaloides spezifisch gesteuert wird.

Forschungsabteilung der Pharmazeutisch-Chemischen Fabrik A. v. Waldheim, Wien

M. PÖHM

Eingegangen am 19. Oktober 1957

[1]) MACEK, K., u. S. VANECEK: Pharmazie **10**, 422 (1955). — [2]) GSTIRNER, F., u. H.O. MÜLLER: Arch. Pharmaz. **288**, 589 (1955). [3]) KOLSEK, J.: Mikrochim. Acta **1956**, 1679. — [4]) PÖHM, M., u. L. FUCHS: Naturwiss. **40**, 244 (1953); **41**, 63 (1954). — [5]) NIEDERMAIER, L.: Diss. Erlangen 1953. — [6]) SILBER, A., K. MOTHES u. D. GRÖGER: Kulturpflanze **3**, 90 (1955).

Ein neuer, ein rotes Pigment erzeugender und den atmosphärischen Stickstoff bindender Mikroorganismus

Anläßlich seiner Untersuchung der Rhizobien der Lupinus luteus-Knöllchen konnte GY. NEMETH zwei Mikroorganismen isolieren, die auf Rhizobium-Nährboden kontinuierlich ein rotes Pigment produzieren[1]). Diese Mikroorganismen verursachen — auf die Pflanzen zurückverimpft — die Entstehung eigenartiger Knöllchenformen und begünstigen in Freilandversuchen das Wachstum der Pflanzen sowie auch ihren Ernteertrag. Die Einreihung der Mikroorganismen in die bisher bekannte Gruppe der Wurzelknöllchen-Bakterien stößt auf große Schwierigkeiten.

Der Gram-negative Mikroorganismus zeigt auf Rhizobium-Agar-Nährboden ein intensives Wachstum und bindet den atmosphärischen Stickstoff. Morphologisch besteht er aus stark an Hefezellen erinnernden, sphärischen Zellen von 4 bis 6 μ Durchmesser, welche über einen ausgesprochenen Kern verfügen. Die Kernsubstanz enthält zahlreiche, mit verschiedenen Farbstoffen sich verschieden stark färbende, mit J_2-Lösung aber nicht tönbare Granula. Auf Rhizobium-Agar-Nährboden wird unablässig ein rotes Pigment produziert.

Auf Hefe-, Fleischbrüh- und Mannit-Agar bilden sich blaß rosafarbene, später zusammenfließende opake Kolonien. Zucker werden bei intensiver Säureproduktion, aber ohne Gasbildung fermentiert. Urease wird gebildet, H_2S und Indol aber nicht; Gelatine wird nicht verflüssigt und Nitrat nicht zu Nitrit reduziert. Streptomycin gegenüber haben sich die Stämme als resistent erwiesen. Die Farbähnlichkeit zwischen Mikroorganismen und Knöllchen-Schnittfläche erweckte den Gedanken, daß auch die Farbe der Mikroorganismen von irgendeinem Hämoprotein-Pigment herrühren könne.

Diesbezügliche Untersuchungen sowie die Isolierung des sich wirklich als Hämoprotein erweisenden Porphyrinanteiles sind im Gange.

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Nyirtelek und Organisch-Chemisches Institut der Universität, Szeged, Ungarn

GY. NEMETH und B. MATKOVICS

Eingegangen am 16. August 1957

[1]) NEMETH, GY.: A Nyirségi Mezögazdasági Kisérleti Intézet Évkönyve. Jb. landw. Versuchsanst. Nyirtelek **1954**, 74; **1955**, 102 [Ungarisch].

Gewinnung von Chloroplasten in nichtwäßrigem Milieu

Zellen- und Gewebebestandteile lassen sich in „nichtwäßrigem"[1a, b]), [2]), oder in „wäßrigem Milieu" gewinnen. Bei der wäßrigen Methode muß mit Aufnahme und Verlust von Substanzen gerechnet werden, während bei der nichtwäßrigen Methode empfindliche Fermentsysteme geschädigt und freie Lipoide den Zellbestandteilen entzogen werden können. Zur Klärung vieler Probleme ist es daher notwendig, beide Trennmethoden heranzuziehen.

Über die Gewinnung von Chloroplasten in wäßrigem Milieu liegt eine Reihe von Arbeiten vor[3]), [4]), jedoch ist unseres Wissens noch kein Arbeitsgang für die Gewinnung von Chloroplasten in nichtwäßrigem Milieu beschrieben worden. Schon früher (1945) wurden von uns Chloroplasten in nichtwäßrigem Milieu isoliert und dabei festgestellt, daß die Chloroplasten bei der Isolierung trotz Arbeitens in organischen Lösungsmitteln (Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther) nur einen geringen Farbstoffverlust erleiden[5]). Inzwischen haben wir die Methode verbessern können und einen einfachen Weg gefunden, Chloroplasten aus Blättern von Spinat, Zuckerrübe und Wasserpest zu gewinnen. Unsere Arbeitsweise folgt den Prinzipien der von einem von uns entwickelten Methode zur Gewinnung von Zellen- und Gewebebestandteilen in nichtwäßrigem Milieu.

Chloroplastengewinnung aus Blättern von Elodea canadensis RICH. *in* MICH. Junge Sproßteile von *Elodea canadensis* werden zur Reduzierung des Stärkegehaltes ihrer Chloroplasten 48 Std im Dunkeln gehalten, wobei sich das spezifische Gewicht der Chloroplasten vermindert. 50 g werden gewaschen und gefriergetrocknet. Das Einfrieren kann bei etwa −80°C in Kohlensäure-Äther vorgenommen werden. Das Trockengut wird in 1 Liter Petroläther suspendiert und kurz gemahlen. Wir benutzen dazu die von uns früher angegebene Feinmühle[6]). Die Zerkleinerung kann auch im „Starmix" oder in einer Kugelmühle erfolgen. Die Suspension wird dann in einem Standzylinder $^1/_2$ Std absitzen gelassen, um die genügend fein gemahlenen Teile von den gröberen abzutrennen. Zugleich werden die auf der Oberfläche schwimmenden Stengelteile durch Abschöpfen entfernt. Der Schlämmvorgang wird wiederholt und der gröbere Bodensatz erneut kurz gemahlen. Anschließend wird wieder zweimal abgeschlämmt. Dieses abwechselnde Mahlen und Abschlämmen wird mehrmals wiederholt, jedoch empfiehlt sich ein zu hohes Ausmahlen des Pflanzenmaterials nicht. Die durch Abschlämmen erhaltenen Suspensionen werden zentrifugiert, die Sedimente in etwa 150 ml einer Petroläther-Tetrachlorkohlenstoff-Mischung (spez. Gew. 1,40) vereinigt und erneut zentrifugiert. Der Bodensatz wird nach Resuspension in der gleichen Mischung abermals zentrifugiert. Dabei bleiben die Chloroplasten und einige andere Zellbestandteile in Suspension und werden nach Zusatz von Petroläther durch Zentrifugieren gewonnen. Zur weiteren Reinigung der Chloroplasten werden in etwa 50 ml fassenden Zentrifugengläsern Gradienten des spezifischen Gewichts hergestellt. Je 5 ml von Petroläther-Tetrachlorkohlenstoff-Mischungen fallenden spezifischen Gewichtes (1,40; 1,35; 1,30; 1,25) werden übereinander geschichtet. Beim Überschichten verhindert ein auf der Oberfläche schwimmendes Korkscheibchen die Vermischung der Flüssigkeiten weitgehend. Auf die oberste Flüssigkeitsschicht werden die angereicherten, in wenig Petroläther aufgenommenen Chloroplasten gebracht. Beim anschließenden Zentrifugieren verteilen sich die Bestandteile der Suspension nach ihrem spezifischen Gewicht auf verschiedene, infolge ihres Chloroplastengehaltes grüngefärbte Zonen. Die oberste Zone besteht praktisch aus reinen Chloroplasten, die darunterliegenden enthalten die ihres Stärkegehaltes wegen schwereren Chloroplasten und sind nicht ganz so rein wie die oberste. Die Zonen werden durch Absaugen gewonnen. Das Gradientenverfahren kann zur weiteren Reinigung für die einzelnen Fraktionen wiederholt werden, wobei man Zentrifugengläser mit geringem Durchmesser wählt und den Gradienten eventuell feiner abstuft (z. B. 1,40; 1,35; 1,325; 1,30; 1,275; 1,25). Aus 5,7 g gefriergetrockneter Elodea canadensis (= 50 g Frischmaterial) konnten nach Entfernen von 2,6 g Stengelteilchen 0,07 g reine, noch grün aussehende Chloroplasten gewonnen werden (Fig. 1).

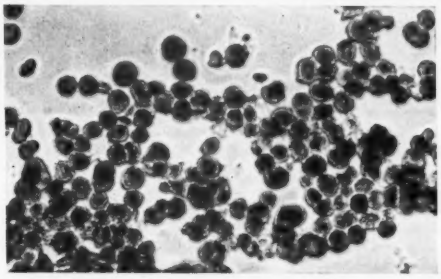


Fig. 1. Aus Blättern von Elodea canadensis isolierte Chloroplasten. Jodpräparat. (Vergr. 1:600)

Bei der Verarbeitung größerer Mengen Pflanzenmaterials dient das Gradientenverfahren lediglich zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes der jeweilig vorliegenden Chloroplasten. Ihre Abtrennung aus den angereicherten Suspensionen erfolgt durch Zentrifugieren in Mischungen, deren spezifisches Gewicht nur wenig leichter und schwerer als das der Chloroplasten ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Roland G.m.b.H., Essen, für ihre Unterstützung.

Physiologisch-Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität, Gießen

MARTIN BEHRENS und RUDOLF THALACKER

Eingegangen am 12. Oktober 1957

[1]) BEHRENS, M.: a) Zell- und Gewebetrennung. In: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Teil 10, S. 1363—1392. 1938. — b) Gewinnung morphologischer Zellen- und Gewebebestandteile in nichtwäßrigem Milieu. In: Biochemisches Taschenbuch, S. 910—918. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. — [2]) ANDERSON, N. G.: Mass Isolation of Components. In G. OSTER u. A. W. POLLISTER: Physical Techniques in Biological Research, Bd. III, S. 339—341. New York: Academic Press Inc. 1956. — [3]) WEIER, T. E., u. C. R. STOCKING: Bot. Review **18**, 14 (1952). — [4]) CLENDENNING, K. A.: Annual Rev. Plant Physiol. **8**, 137 (1957). — [5]) Siehe [1b]), S. 910. — [6]) FEULGEN, R., u. M. BEHRENS: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **231**, 85 (1935).

Fädige Mitochondrien bei Hefen

Obwohl es bereits vor Jahrzehnten mit einfachen mikroskopischen Methoden möglich war, die Grundzüge der Mitochondrien-Morphologie der Hyphenpilze zu erkennen [vgl. [1])], sind entscheidende Fragen der Morphologie des Chondriums der Saccharomycetales bis heute offen geblieben. Die bisherigen lichtmikroskopischen Untersuchungen über die Gestalt und Größe der Mitochondrien in der *lebenden* Hefezelle haben noch nicht zu abschließenden Ergebnissen geführt. Über die submikroskopische Struktur der Hefe-Mitochondrien kann gegenwärtig noch gar nichts ausgesagt werden. Da bei den relativ kleinen einzelligen Hefen wegen ihrer besonderen Zellwandstruktur und damit verbundener Schwierigkeiten bei der Fixation die Gefahr der Artefaktbildung sehr groß ist, kommt dem Studium der Mitochondrien in der lebenden Zelle weiterhin größere Bedeutung zu.

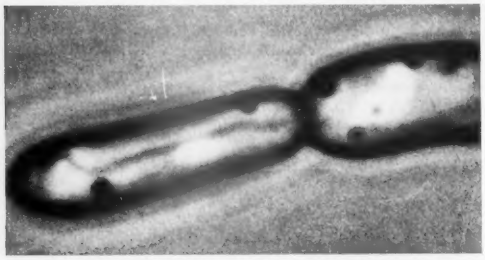


Fig. 1. Saccharomyces carlsbergensis, Lebendaufnahme (unbehandelt). Langes Fadenmitochondrium, nur zur Hälfte in der optischen Ebene. Phako, Abb.-Maßstab 4000:1. n_D (Medium) = 1,380

Bei Anwendung einer das Phasenkontrastbild plasmareicher Zellen erheblich verbessernden Methode[2]) konnte nun an ungefärbten, lebenden Hefezellen der Nachweis erbracht werden, daß bei diesen neben den Granula mit Mitochondrienfunktion auch typische Fadenmitochondrien vorkommen. Die fadenförmigen Mitochondrien der Hefen sind zarte, flexible, unter bestimmten Kulturbedingungen regelmäßig auftretende Gebilde. Sie können von beträchtlicher Länge sein und mehr oder weniger gewunden die ganze Zelle durchziehen (Fig. 1 und 2). Bei der Sprossung bzw. Teilung (intermediärer Sprossungs-Teilungstyp, z. B. bei Saccharomycodes) werden sie durchgeschnürt und auf diese Weise der Tochterzelle vermittelt. Nicht bei allen daraufhin untersuchten Hefe-Stämmen konnten fädige Mitochondrien nachgewiesen werden. Bisher wurden sie bei Arten von Saccharomyces, Saccharomycodes, Hansenula u. a. gefunden.

Fig. 2. Saccharomyces ludwigii, Lebendaufnahme (unbehandelt). Fadenmitochondrien mit charakteristischen unregelmäßigen Verdickungen. Phako, Abb.-Maßstab 4000:1. n_D (Medium) = 1,385

Die Fadenmitochondrien lassen sich unter besonderer Vorsicht mit Janusgrün B anfärben. Da sie jedoch äußerst empfindlich auf p_H-Änderungen und Mediumwechsel reagieren und auch durch Vitalfarbstoffe wie z. B. Janusgrün in den gebräuchlichen Konzentrationen stark beeinträchtigt werden, kann ihre reale Struktur nur in unbehandelten Zellen phasenmikroskopisch unter optimalen Brechungsverhältnissen genauer analysiert werden. Unter dem Einfluß auch geringfügiger Veränderungen im Milieu zerfallen die Fadenmitochondrien gewöhnlich rasch in unregelmäßige fädige und stäbchenförmige Fragmente, die noch eine Zeitlang positive Janusgrün-Reaktion geben können. Nicht erhalten bleiben die fadenförmigen Mitochondrien bei den üblichen Fixierungsmethoden, so daß ihre Darstellung nach der Altmannschen Methode nicht gelingt. Es erscheint deshalb fraglich, ob es sich bei den von YOTSUYANAGI[3]) tingierten Strukturen um identische Gebilde handelt.

Das Auftreten von typischen Fadenmitochondrien bei Hefen, welche in lebenden, unbehandelten Zellen bisher noch nicht nachgewiesen werden konnten, scheint an einen stark gedrosselten oxydativen Stoffwechsel gebunden zu sein.

Obwohl Zellen mit Fadenmitochondrien im allgemeinen weniger Granula mit Mitochondriencharakter enthalten, scheinen weder die fädigen Mitochondrien aus Granula noch die Granula aus Fadenmitochondrien hervorzugehen. Ein Formwechsel der Mitochondrien, wie er zuerst an der tierischen Zelle beschrieben wurde, liegt offenbar nicht vor. Dagegen dürften die beiden morphologischen Zustandsformen — „granuläre" und „fädige" Mitochondrien — jeweils bestimmten physiologischen Bedingungen in der Zelle (Atmung, Gärung) entsprechen.

Die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Genese der Fadenmitochondrien machen es wahrscheinlich, daß diese aus einer lichtmikroskopisch unsichtbaren Matrix entstehen. Wenn sie mikroskopisch sichtbar werden, erscheinen sie sofort in ihrer ganzen Länge als zarte Fäden. Ihre charakteristische, mehr oder weniger unregelmäßig verdickte Gestalt erlangen sie erst durch Substanzanlagerung (Polyphosphate ?).

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie, Jena (Direktor: Prof. Dr. med. H. KNÖLL)

RUDOLF MÜLLER

Eingegangen am 7. Oktober 1957

[1]) GUILLIERMOND, A.: Actualités scientifiques et industrielles. Nr. 170, Paris 1934. Les constituants morphologiques du cytoplasme: Le Chondriome. — [2]) MÜLLER, R.: Mikroskopie (Wien) **11**, 36 (1956). — [3]) YOTSUYANAGI, Y.: Nature [London] **176**, 1208 (1955).

Zur Kenntnis der Fisch-Toxizität von Insektiziden und ihrer Temperaturabhängigkeit

Zur Vervollständigung früherer Versuche[1a]) untersuchten wir die Toxizität weiterer gebräuchlicher Insektizide. Als Versuchstiere dienten junge Goldfische und der Zahnkärpfling *Lebistes reticulatus*. Die Wirkstoffe standen uns als Emulsionen oder azetonige Lösungen zur Verfügung. Die Anwendungskonzentrationen wurden auf reinen Wirkstoff (in ppm.) bezogen. Bei Temperaturen zwischen 19 und 22° C wurden die letalen Dosen und der äußere Vergiftungsablauf festgestellt[1b,c]). In Tabelle 1 sind einige der ermittelten Giftwerte angegeben. Zum Vergleich sind noch die Werte für die Warmblüter-Toxizität der betreffenden Wirkstoffe aufgeführt.

Tabelle 1. *Übersicht über ermittelte Giftwerte einiger Insektizide für Lebistes reticulatus und C. carassius f. a. aurata juv.*

Wirkstoff	ppm	Schädigung nach	Tod nach	LD_{50} Ratte in mg/kg
Chlorierte Kohlenwasserstoffe				
Dieldrin	0,2	1 Std	12 Std	87
Isodrin	0,05	4 Std	12 Std	12—17
Methoxychlor .	1,0	30 min	14 Std	6000
Toxaphen . . .	0,005	12 Std	30 Std	60
Toxaphen . . .	0,05	30 min	20 Std	
Thiodan	0,01	30 min	20 Std	110
Phosphorsäureester				
Chlorthion . . .	5,0	2 Std	18 Std	550—625
Dipterex	50,0	2 Std	30—60 Std	625—1100

Als besonders giftig erwiesen sich Toxaphen, das im Gegensatz zu früheren Untersuchungen[1a]) als Emulsion zur Verfügung stand, Thiodan und in etwas geringerem Maße Isodrin. Dieldrin war ebenfalls recht giftig im Vergleich zu einer früher verwandten Aufbereitung[1a]) des betreffenden Wirkstoffs. Im Vergleich zu diesen Insektiziden war Dipterex wenig giftig.

In weiteren Versuchen prüften wir die Abhängigkeit der letalen Giftdosis und des Vergiftungsablaufes von der Temperatur[1c]). Die Temperatur (4, 11, 15, 19, 24, 28° C im Reihenthermostat) hatte keinen Einfluß auf die absolute letale Dosis.

Bei fallender Wassertemperatur wird lediglich der Vergiftungsablauf verzögert. Da besonders bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen die Vergiftungssymptome konstant einander folgen, konnten für den jeweiligen Grad der Schädigung Wertzahlen angenommen werden, mit Hilfe derer sich die Versuche graphisch darstellen ließen. Es bedeuten z. B. 3 beginnendes Exzitationsstadium, 6 Beginn unkoordinierter Schwimmbewegungen, 8 Bewegungen nur bei stärkerem Berührungsreiz, 9 Lähmung und 10 Tod. In der graphischen Darstellung (Fig. 1) ist der Vergiftungsablauf bei 0,1 ppm Thiodan und verschiedenen Temperaturen sowie die kritische Verweilgrenze festgehalten. Da wir bereits früher feststellten[2]), daß schwerere Schädigungen (Stad. 5, starke Übererregung der Fische, nervöse, rasende Schwimmbewegungen) nach Umsetzen der Fische in unbehandeltes Wasser irreversibel sind, mußte die Temperatur aber durchaus einen Einfluß auf die kritische Verweilzeit, die zu irreversiblen Schädigungen führt, haben. Mit Thiodan-Lösungen von 0,01 und 0,1 ppm führten wir Vergleichsversuche bei 4, 11 und 19° C mit Verweilzeiten zwischen 30 min und 80 Std durch. Bei 11 und 4° C gegenüber 19° C wird die notwendige Verweilzeit, um die Fische irreversibel zu schädigen, bis zum 25fachen vergrößert. Die Gefahr einer Fischvergiftung durch Verunreinigungen muß also in stehenden Gewässern größer sein als in rasch fließenden, zumal in letzteren durchweg niedere Temperaturen herrschen. Zu untersuchen bleibt noch die Frage, ob Fische, die normalerweise in sehr kaltem Wasser

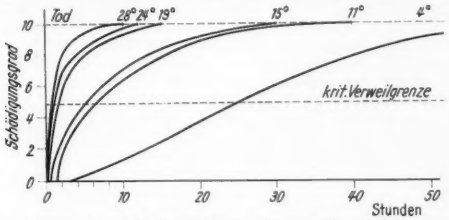


Fig. 1. Temperatureinfluß auf den Vergiftungsablauf bei C. carassius f. a. aurata, hervorgerufen durch Thiodan (0,1 ppm)

leben (z. B. Forellen), bei sehr niederen Temperaturen empfindlicher gegen eine Wasserverunreinigung durch Insektizide sind als solche Arten, deren Aktivitäts-Optimum über 15° C liegt, wie z. B. die in diesen Versuchen angesetzten Goldfische.

Forstzoologisches Institut der Universität, Freiburg i. Br.
K. G. Adlung

Eingegangen am 17. Oktober 1957

[1]) Adlung, K. G.: a) Naturwiss. **44**, 471 (1957); b) Aquaristik **3**, 124; c) H. 12 (1957) (im Druck). — [2]) Adlung, K. G., G. Bodenstein, G. Müller-Bastgen u. H. Kauth: Aquaristik **3**, 44 (1957).

Unterteilte Querstreifung von Kollagen nach Behandlung mit Kaliumpermanganat

Es ist bekannt, daß stets eine bestimmte Vorbehandlung des nativen Kollagens die Voraussetzung dafür ist, daß im Elektronenmikroskop eine unterteilte Querstreifung beobachtet werden kann. Diese Vorbehandlung besteht entweder in einer Beeinflussung seitens einiger Metallverbindungen wie z. B. Phosphorwolframsäure, Osmiumtetroxyd und Chromsalze, die auch als Eiweißfällungsmittel geläufig sind, oder in einer intensiven Einwirkung seitens Elektronen-, Röntgen- und Wärmestrahlen; allerdings wurden die besten Ergebnisse an mit Phosphorwolframsäure vorbehandeltem Fasermaterial erzielt[1]).

Es dürfte nun von Interesse sein, daß auch die Einwirkung einer Kaliumpermanganatlösung auf Kollagen zu elektronenmikroskopischen Bildern führt, die eine unterteilte Querstreifung aufweisen. Dabei zeigte sich, daß eine verschiedene Zeichnung der Querstreifung auftreten kann in Abhängigkeit der Wasserstoffionenkonzentration der $KMnO_4$-Lösung.

Bei einer mittleren Periodenlänge von 780 Å kann man in Fig. 1 a 5 bis 6 Streifen pro Periode gut erkennen, wobei zwei besonders intensiv erscheinen. Fig. 1 b zeigt 6 bis 7 Einzelstreifen nach Einwirkung einer essigsauren $KMnO_4$-Lösung. Beide Querstreifenmuster weichen von dem gewohnten Bild ab[1]).

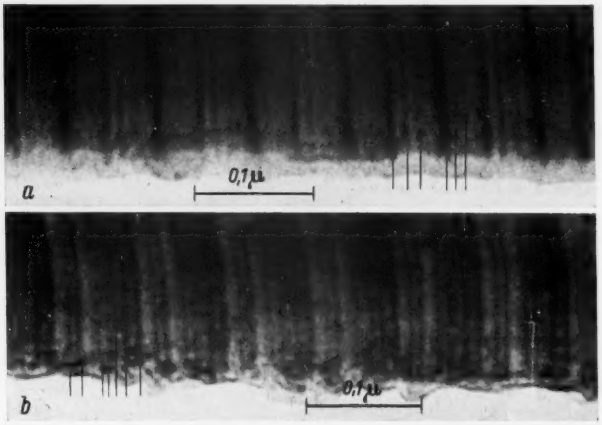


Fig. 1 a u. b. Kollagenfibrillen aus Rattenschwanzsehne. a 2 Std mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung behandelt und b $^1/_2$ Std mit essigsaurer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung behandelt. — Elektronenbilder: a) 10430/57; el. opt.: 43000:1; b) 10412/57; el. opt.: 38400:1

Faserbündel aus der Rattenschwanzsehne wurden

a) 2 Std mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung sowie

b) $^1/_2$ Std mit essigsaurer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung bei Zimmertemperatur behandelt. Die braun verfärbten Fasern wurden durch Zerzupfen auf Objektträgerblenden präpariert.

Es wäre denkbar, daß diese Ergebnisse weitere Informationen über das Zustandekommen einer unterteilten Querstreifung im elektronenmikroskopischen Bild liefern werden. Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß bei Betrachtungen über Ursachen, die möglicherweise für das Auftreten einer unterteilten Querstreifung verantwortlich sind, auch Oxydationsvorgänge berücksichtigt werden müssen.

Institut für Elektronenmikroskopie, Düsseldorf
Th. Nemetschek

Eingegangen am 16. Oktober 1957

[1]) Nemetschek, Th., W. Grassmann u. U. Hofmann: Z. Naturforsch. **10b**, 61 (1955).

Wege zur Vereinigung von Chemotherapie und Serumtherapie

Die von Karl Landsteiner[1]) als Azoproteine bezeichneten Kupplungsprodukte von Eiweißkörpern mit Diazoniumsalzen sind als Modellantigene für die Immunchemie von hervorragender Bedeutung gewesen. Trotz vielseitiger Bearbeitung, insbesondere durch Landsteiner, Haurowitz, Boyd und deren zahlreiche Schüler, bietet diese Körperklasse noch immer eine Reihe ungeklärter Fragen und reizvoller Möglichkeiten.

In umfangreichen Voruntersuchungen wurde zunächst die Frage nach der Reaktivität der Antikörper antitoxischer und antibakterieller Immunseren geklärt. Über diesen Gegenstand liegen sich widersprechende Angaben von Bronfenbrenner[2]), Reiner[3]) und Breinl und Haurowitz[4]) vor. Die von den letztgenannten Autoren publizierten Ergebnisse, wonach mit diazotiertem Atoxyl gekuppeltes Diphtherie-Pferdeserum sowie Paratyphus A und B- und Dysenterieserum vom Pferd starke Antikörperschädigung bzw. vollständigen Antikörperverlust erleiden, scheint die abschließende Meinung geblieben zu sein. Es konnte nun geklärt werden, daß die Antikörperwirksamkeit einzig und allein eine Funktion des Kupplungs*grades* ist, unabhängig von der Art und der Spezifität des Serums und unabhängig von der Natur der Diazokomponente. Die zahlreichen dargestellten Azo-Immunseren mit Farben von gelb, orange, rot, rotbraun bis blauviolett — je nach Diazokomponente und Kupplungsgrad — bewirkten ohne Ausnahme einen passiven Impfschutz.

Als zweiter Schritt wurden nun antitoxische Immunseren und Serumfraktionen, darüber hinaus auch despezifizierte tierische Seren und Proteinpartialhydrolysate mit einer größeren Zahl diazotierter Sulfonamide sowie 4,4′-Diaminodiphenylsulfon zu Azoproteinen umgesetzt. Nach Mietzsch und Behnisch[5]) sind schon von der Firma Wülfing[6]) Kupplungsprodukte von diazotiertem Sulfanilamid bzw. N-alkylierten Sulfanilamiden und Eiweißabbaustoffen patentiert worden; Kaufmann[7]) zitiert Versuche von Passedouet und

VAISMAN[8]), die diazotiertes Sulfanilamid mit Histidin, Tyrosin und Pferdeserum umsetzten.

Mit Ausnahme der 4,4′-Diaminodiphenylsulfon-gekuppelten Proteine sind die Sulfonamid-Azoproteine im in vitro-Test fast ausnahmslos unwirksam. Da sich diese Azoproteine jedoch als fermentativ spaltbar erwiesen, war in vivo ein chemotherapeutischer Effekt zu erwarten. Tatsächlich zeigten selbst extrem gereinigte Sulfonamid- bzw. Sulfon-Azoproteine bei allen Applikationsarten im Tierversuch ausgezeichnete Verträglichkeit und Wirksamkeit.

Es ist somit möglich, bei Erhalt der spezifischen Antikörperfunktionalität eines Immunserums der Makromolekel zusätzlich eine chemotherapeutisch wirksame Komponente zu verleihen.

Dessau, Forschungsinstitut für Impfstoffe (Direktor: Prof. Dr. H. MÖHLMANN), *Chemische Abteilung (Leiter: Dr.* G. ZIMMERMANN)

GÜNTHER ZIMMERMANN

Eingegangen am 19. Oktober 1957

[1]) LANDSTEINER, K.: Die Spezifität serologischer Reaktionen. Berlin: Springer 1933. — [2]) BRONFENBRENNER, J.: Proc. Soc. Exp. Biol. a. Med. **27**, 734 (1929). — [3]) REINER, L.: Science [Lancaster, Pa.] **72**, 484 (1930). — Ber. ges. Physiol. **59**, 493 (1931). — [4]) BREINL u. HAUROWITZ: Z. Immun.forsch. **77**, 176 (1932). — [5]) MIETZSCH, FR., u. R. BEHNISCH: Therapeutisch verwendbare Sulfonamid- und Sulfonverbindungen, 2. Aufl. Weinheim: Verlag Chemie 1955. — [6]) STURM, E., u. R. FLEISCHMANN: DRP 724 438 (1937/42). — Chem. Zbl. **1942** II, 2928. — [7]) KAUFMANN, H. P.: Arzneimittelsynthese. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1953. — [8]) PASSEDOUET, H., u. A. VAISMAN: C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **130**, 130 (1939).

Besprechungen

Handbuch der Physik. Encyclopedia of Physics. Hrsg. von S. FLÜGGE. Bd. 28: Spektroskopie II. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. Gr.-8°. VI, 448 S. u. 223 Fig. Gzl. DM 98.—.

Der 28. Band des Handbuches der Physik enthält 5 Beiträge: 1. Die Mikrowellen-Spektroskopie von W. GORDY. 2. Kontinuierliche Spektren von W. FINKELNBURG und TH. PETERS. 3. Kristallspektren von E. FICK und G. JOOS. 4. Zeeman-Effekt von J. C. VAN DEN BOSCH. 5. Natürlich optische Aktivität von J. P. MATHIEU.

Um es gleich vorwegzunehmen, dieser Band des Handbuches der Physik gehört zu denjenigen, bei denen die Herausgeber eine besonders gute Auswahl der Autoren getroffen haben. Man spürt eigentlich bei allen eine souveräne Beherrschung der dargestellten Materie, und diese Sicherheit bringt es mit sich, daß der Physiker diesen Band auch als eine Art Lehrbuch benutzen kann, in dem die neuesten Resultate eingearbeitet worden sind. Die große Zahl von Figuren und ihre vorbildliche Wiedergabe vor allem auch der Spektren söhnen mit dem hohen Preis aus.

Nicht nur der Umfang des Artikels von GORDY, sondern auch die Fülle des gebrachten Stoffes lassen erkennen, daß die Mikrowellen-Spektroskopie sich ihren gesicherten Platz in der Spektroskopie erobert hat. — Die Namen der Autoren der nächsten Artikel, FINKELNBURG und JOOS bürgen an sich schon für eine meisterhafte Darstellung der besprochenen Materie. — Der vierte Beitrag von VAN DEN BOSCH ist durch sein Thema begrenzter, was auch durch den Umfang des Beitrages zum Ausdruck kommt. Immerhin gibt er einen guten Überblick über die Entwicklung eines physikalischen Effektes, der auch in der modernen Forschung noch nichts an Bedeutung verloren hat.

Der fünfte Beitrag von MATHIEU steht in bezug auf sein Thema eigentlich etwas außerhalb des Ganzen. Man würde in diesem Band eher noch einen Beitrag über Ultrarot-Ultraviolett- oder Röntgenspektroskopie erwartet haben. Damit soll aber keineswegs über die Güte des Artikels von MATHIEU etwas Nachteiliges gesagt sein.

H. SCHÜLER (Hechingen-Hohenzollern)

Dorfner, Karl-Richard: Dreidimensionale Überschallprobleme der Gasdynamik. (Ergebnisse der angewandten Mathematik, Heft 3.) Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1957. Gr.-8°. VII, 150 S. u. 44 Abb. DM 26.—.

Die Ausdehnung der Strömungslehre kompressibler Medien oder kürzer der Gasdynamik macht heute gesonderte Darstellungen von Teilgebieten notwendig. Ein solches ist jenes der linearen Theorien. Es zeichnet sich durch die Möglichkeit einer Behandlung mit klassischen mathematischen Methoden aus. Und unter den linearen Theorien ist wieder ein Teilgebiet jenes der stationären Überschallströmung, welchem Heft 3 der „Ergebnisse der angewandten Mathematik" gewidmet ist. Der Band hat etwa den Umfang der vor 14 Jahren erschienenen theoretischen Gasdynamik von R. SAUER. Dennoch umfaßt er nicht mehr, aber auch nicht weniger als die wichtigsten einschlägigen Theorien. Das Buch wendet sich an den Gasdynamikfachmann, an den Aerodynamiker mit guter mathematischer Ausbildung, an den Diplom-Ingenieur mit mathematischen oder den Diplom-Mathematiker mit gasdynamischen Interessen.

Kapitel I ist den physikalischen und mathematischen Grundlagen gewidmet. Die Voraussetzungen der Linearisierung scheinen dem Ref. allerdings etwas zu stark simplifiziert, wie auch der Ref. die verbreitete Ausdruckweise „Linearisierung der Randbedingung" für unzweckmäßig hält. Beides hat jedoch auf das Spätere keinen Einfluß. Im zweiten Teil dieses Kapitels wird die mathematische Theorie der Distributionen eingeführt, was immerhin 18 Seiten erfordert. Eine klare und übersichtliche Darstellung dieser Theorie der unstetigen Funktionen wie die vorliegende ist sicher sehr zu schätzen. Der rein gasdynamisch Interessierte hat jedoch einen nicht geringen Ballast zu erarbeiten. Kapitel II gibt die allgemeinen 3-dimensionalen Felder. Es wird zwischen Dickenproblem und Auftriebsproblem unterschieden. Die verschiedenen Flügelkantenlagen sind eingehend behandelt. Kapitel III enthält die konischen Strömungsfelder (mit Tschapligin-Transformation und konformer Abbildung) und endet mit der Überlagerung dieser Felder. Kapitel IV gibt als Verallgemeinerung der konischen die homogenen Felder.

Es ist durchweg nur eine, und nicht stets die mathematisch bequemste Darstellungsform gewählt. Doch ist damit gerade der Vorteil verbunden, daß auf diese Weise neue Methoden einem größeren Kreis zugänglich gemacht werden.

Inhalt und Form des Buches sind klar und übersichtlich. Es stellt eine sehr willkommene Ergänzung der deutschsprachigen gasdynamischen Literatur dar und wird in keiner einschlägigen Bibliothek fehlen dürfen.

KLAUS OSWATITSCH (Aachen)

Zwikker, C.: Physical Properties of Solid Materials. London: Pergamon Press 1954. VIII, 300 S. u. 283 Abb. 60 s. net.

Bei der immer stärker auftretenden Spezialisierung in der Physik ist jeder Versuch begrüßenswert, größere Teilgebiete zusammenfassend in einem einzigen Buch darzustellen. Daß ein solcher Versuch schwierig ist, zeigt die vorliegende Monographie.

ZWIKKER stellt sich die Aufgabe, das Gesamtgebiet der Festkörperphysik möglichst lückenlos darzustellen. Dabei wendet er sich nicht nur an Physiker, sondern auch an Chemiker und Ingenieure. Neben den Zwang zu äußerster Knappheit tritt damit die Notwendigkeit einer leicht verständlichen Darstellung. Der Autor löst diese Aufgabe durch einen weitgehenden Verzicht auf mathematische Ableitungen und durch eine sehr große Anzahl von Abbildungen und Diagrammen. Leider enthält das Buch aber neben einigen Unklarheiten (in Text und Abbildungen) eine Reihe von Inkorrektheiten, die dem Fachmann zwar leicht ins Auge fallen, aber für den Leserkreis, an den sich das Buch wendet, gefährlich sind. So können Aussagen, wie „Das Defektelektron besitzt eine Masse von 1,8 Elektronenmassen" oder „Durch Beschuß mit Nukleonen wird das reine Metall Germanium unter teilweiser Umwandlung in Gallium zu einem Halbleiter" nicht widerspruchslos hingenommen werden.

Unter diesen Umständen kann das Buch nur mit Vorbehalt dem der Festkörperphysik ferner stehenden Leser als Einführung in dieses Gebiet empfohlen werden.

O. MADELUNG (Erlangen)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla, Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W. 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

Bitte verlangen Sie Druckschrift 30 / D 2

ELEKTRONENMIKROSKOP D 2

Neuartiger Kondensor mit elektrischer Strahlzentrierung

Objektschleuse mit Stereo-Einrichtung

5 elektrostatische Linsen für Beugung und 7 feste Vergrößerungsstufen zwischen 2000 : 1 und 30000 : 1

Kontrast- und Bereichsblenden mit Schnelljustierung

Fotoschleuse für Platten 6,5 x 9 cm² und 35 mm Film, Hilfsmikroskop 5- und 10fach

Strahlspannung bis 50 kV Auflösungsvermögen 2 mμ

Generalvertretung der optischen Werke JENA

WERNER JÄHNERT GÖTTINGEN

Weender Landstraße 6 · Hochhaus

SILIZIUM-PHOTOELEMENTE

10fache Leistung

Höchste Konstanz, temperaturbeständig, ermüdungsfrei, geringe Trägheit, Empfindlichkeitsbereich 300 bis 1800 nm, korrosionsfest und unempfindlich gegen Feuchtigkeit.

In verschiedener Ausführung mit Anschlußklemmen, Schraub- und Steckfassung von 4 bis 30 mm ⌀.

Zellenbatterien für 2 und 6 V.

Verlangen Sie Liste 1 S

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

Dr. B. LANGE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14-18, Fernruf 843051

Drahtanschrift: Photozelle Berlin · Fernschreiber 018 31 63

Sichtbares und unsichtbares Licht

Von

Dr. Eduard Rüchardt,

o. Professor für Physik an der Universität München

(Verständliche Wissenschaft, 35. Band)

Zweite, verbesserte Auflage. Mit 137 Abbildungen. VIII, 168 Seiten. 1952. Ganzleinen DM 7.80

Inhaltsübersicht: Einleitung. — Die Lichtstrahlen, eine nützliche Fiktion. — Die Geschwindigkeit des Lichtes. — Die Beugung des Lichtes. — Interferenz von Wellen. — Anwendung der Interferenz und Beugung. — Polarisation und Doppelbrechung. — Lichtzerstreuung, trübe Stoffe und das Himmelsblau. — Die Dispersion des Lichtes in den Körpern. — Zwei Arten unsichtbaren Lichtes. — Unsere Lichtquellen. — Etwas von dem, was uns die Spektrallinien erzählen. — Elektromagnetische Wellen. — Die Röntgenstrahlen, ein unsichtbares Licht. — Schluß. — Sachverzeichnis.

Physikalische Bücher pflegen für den Laien schwer verständlich zu sein — schon deshalb, weil sie meist viel Mathematik enthalten. Das kleine Buch von Rüchardt zeigt uns, daß es auch anders geht. Und dafür wird man ihm von Herzen dankbar sein. Denn jeder sollte etwas wissen von den Vorgängen in der Natur, deren Erkenntnis durch die wissenschaftlichen Arbeiten der letzten Jahrzehnte so enorm gefördert worden ist. Das Bändchen ist eine schöne und leicht faßliche Einführung in die Lehre vom Licht und von den Farben; es behandelt aber auch jene Strahlungen, auf die unser Auge nicht anspricht und die doch für Leben und Gesundheit der Menschen so große Bedeutung haben, wie das Ultraviolett im Sonnenlicht oder die Röntgenstrahlen im ärztlichen Laboratorium.

Springer-Verlag / Berlin · Göttingen · Heidelberg

J·D· MÖLLER OPTISCHE WERKE GMBH
WEDEL / HOLSTEIN

GLASSPIEGEL mit aufgedampften und chemischen Belägen u. a. für Photo, Projektion, Reproduktion, Galvanometer und Oszillographen • GLASFOLIEN-SPIEGEL für Höchstforderungen an Bildgüte und Haltbarkeit

GLAS-SPIEGEL

FÜR HÖCHSTE ANFORDERUNGEN

MÖLLER

RICH · SEIFERT + CO ·

RÖNTGENWERK HAMBURG 13